ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION DU 17 FÉVRIER 1889

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

LOIS

DES

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS CHIMIQUES

PAR

Timothée-Constant KLOBB

Pharmacien de 1re Classe (Diplôme Supérieur), Licencié ès-sciences Physiques
Chef des Travaux Chimiques, et Chargé du Cours complémentaire de Minéralogie
et d'Hydrologie a l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy



NANCY
IMPRIMERIE A. NICOLLE, 25, RUE DE LA PÉPINIÈRE
1889

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION DU 17 FÉVRIER 1889

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

LOIS

DES

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS CHIMIQUES

PAR

Timothée-Constant KLOBB

Pharmacien de 1re Classe (Diplôme Supérieur), Licencié ès-sciences Physiques
Chef des Travaux Chimiques, et Chargé du Cours complémentaire de Minéralogie
et d'Hydrologie a l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy



NANCY

IMPRIMERIE A. NICOLLE, 25, RUE DE LA PÉPINIÈRE

1889

JUGES DU CONCOURS

MM. Riche, *Président.*
Jungfleisch.
Moissan.
Le Roux.
Bouchardat.
Schlagdenhauffen.
Quesneville.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. Prunier.
Bourgoin.
Villiers-Moriamé,
Chastaing.

SECRÉTAIRE

M. Madoulé

CANDIDATS

MM. Béhal.
Gautier.
Klobb.
Lafont.
Leidié.
Ouvrard.
Patein.

INTRODUCTION



Par double échange ou double décomposition, on désigne généralement l'action réciproque de deux corps composés, qui a pour effet le déplacement mutuel d'un ou de plusieurs de leurs éléments constituants.

Par exemple :

$$(A)BCD... + (X)YZT... = (X)BCD... + (A)YZT...$$
$$AB(CD)... + XY(ZT)... = XY(CD)... + AB(ZT)...$$

Ainsi envisagée, cette définition comprend une multitude de phénomènes chimiques.

Tels sont :

L'action d'un acide ou d'une base sur un sel :

$$HCl + AzO^3Ag = AzO^3H + AgCl$$
$$H^2Cl^2 + BaO^2 = BaCl^2 + H^2O^2$$
$$CaH^2O^2 + SO^4K^2 = SO^4Ca + K^2H^2O^2$$

L'action réciproque des sels :

$$Az^2O^6Pb + Na^2I^2 = Az^2O^6Na^2 + PbI^2$$

L'action décomposante de l'eau sur certains sels ou composés binaires :

$$BoCl^3 + 3(HOH) = 3HCl + Bo\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Parmi les réactions organiques, l'éthérification des alcools par les acides, avec élimination d'eau :

$$\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\rangle O + \begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\rangle O = \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\rangle O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\rangle O$$

Et une foule d'autres actions telles que

$$C^2H^4O + PCl^5 = PCl^3O + C^2H^4Cl^2$$

Aldéhyde — Chlorure d'éthylidène

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix}\!\!>O = AgCl + \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2O\,C^2H^3O \end{matrix}$$

Monochlorhydrine du glycol — Acétine

La saponification des corps gras :

$$\begin{matrix} 3(C^{16}H^{31}O) \\ C^3H^5 \end{matrix}\!\!>O^3 + 3KOH = 3\left(\begin{matrix} C^{16}H^{31}O \\ K \end{matrix}\!\!>O\right) + \begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\!\!>O^3$$

Stéarine — Stéarate de potasse — Glycérine

J'étudierai quelques déplacements qui se rapportent à chacun de ces types.

D'après la définition même de la double décomposition, il faudrait faire entrer dans cette classe de phénomènes, l'action réciproque des acides et des bases.

En effet, il y a double échange : substitution du métal à l'hydrogène dans la molécule de l'acide, et de l'hydrogène au métal dans la molécule de la base.

$$AzO^3(H) + (K)OH = AzO^3(K) + HO(H)$$

Néanmoins, je n'ai pas cru devoir faire l'étude de ce genre de phénomènes, qui se rapportent plutôt à la combinaison.

Distinguons encore un autre cas.

On sait quel rôle prépondérant Gerhardt faisait jouer à la double décomposition.

Considérant les molécules d'hydrogène et de chlore comme formées chacune de deux atomes, ce qui est généralement admis aujourd'hui, il formulait la synthèse de l'acide chlorhydrique :

$$(H)(H) + (Cl)(Cl) = (H)(Cl) + (H)(Cl)$$

Voilà bien un double échange, suivant la définition donnée plus haut. Mais cette réaction n'en est pas moins une combinaison, et classer ce phénomène avec les doubles échanges serait réduire la chimie à des considérations de symboles, c'est-à-dire à des systèmes artificiels. Il ne saurait donc en être question ici.

Les limites de ce travail étant ainsi tracées, j'aborderai d'abord la partie historique du sujet.

Idées qui se sont succédées jusqu'à nos jours sur les doubles décompositions.

---

1. — Lorsqu'on parcourt les écrits des chimistes du XVII[e] et du XVIII[e] siècle, on est frappé de l'importance que prenait à leurs yeux la notion d'affinité. Pour eux, c'est l'affinité qui est la véritable clef des phénomènes que nous révèle l'étude des actions réciproques des corps composés. L'alcali fixe chasse-t-il l'alcali volatil de ses combinaisons salines ? C'est que ce dernier a pour l'acide moins d'affinité. De là, les tables d'affinité si nombreuses à partir de Geoffroy, qui publia la sienne en 1718. En voici un exemple, les corps y sont rangés par ordre d'affinité décroissante :

Acides.	Acide vitriolique.	Soufre minéral.
Alcalis fixes.	Soufre principe.	Alcalis fixes.
Alcali volatil.	Alcalis fixes.	Fer.
Terres.	Alcali volatil.	Cuivre.
Substances métalliques.	Terre.	Plomb.
	Fer.	Argent.
	Cuivre.	Antimoine.
	Argent.	Mercure.
		Or.

D'après ces tables, chacun des corps inscrits dans la dernière colonne doit déplacer de sa combinaison avec le soufre ceux qui le suivent, à l'exclusion de ceux qui le précèdent.

2. — Newton s'étant incidemment occupé des phénomènes chimiques, s'était convaincu que leur explication pouvait être rapportée à certaines forces attractives et répulsives, et ces vues étaient bien naturelles chez l'auteur de la gravitation universelle ; seulement tandis que

les forces qui s'exercent entre les astres se font sentir à des distances énormes, le jeu des attractions moléculaires est réduit à un espace très restreint.

Les actions réciproques des acides, des bases et des sels, sont donc réglées par les attractions entre leurs molécules.

3. — Bergmann plus tard adopte pleinement les idées de Newton, et déclare que l'affinité est une force fixe, immuable. (Affinité et attraction n'étaient que deux mots différents pour désigner une même chose.)

D'après Bergmann les décompositions simples sont régies par des attractions électives simples, les doubles décompositions par des attractions électives doubles.

Il dressa, d'après ces vues, de nouvelles tables d'affinité plus complètes que celles de ses prédécesseurs. Voici, par exemple, la table relative à l'acide *vitriolique* :

Baryte pure.
Potasse pure.
Soude pure.
Chaux vive.
Alcali volatil pur ?
Magnésie pure ?
Argile pure.
Chaux de zinc.
» de fer.
» de cuivre
» d'antimoine.
» de mercure.
» d'argent.
» d'or.
» de platine.
Eau
Esprit de vin.

Mais, chose erronée, d'après Bergmann, cette même table pouvait servir pour l'acide *muriatique* et pour l'acide *nitreux* (nitrique). C'est ce que l'expérience devait démentir cependant de la manière la plus formelle. L'acide muriatique, par exemple, qui précipitait la chaux d'argent, à l'exclusion de tous les autres corps de ce tableau, n'avait-il pas pour elle une affinité bien supérieure à toutes les autres ?

Oui évidemment ; on ne pouvait donc identifier les séries des différents acides. Des objections plus graves s'élevaient encore. L'ordre des affinités pouvait être renversé suivant qu'on opérait avec des corps dissous ou bien par voie sèche ; par conséquent, les prévisions théoriques pouvaient s'accorder avec la réalité ou être contredites par elle suivant la manière dont on opérait.

4. — Il se produisit bientôt un fait qui devait porter le dernier coup aux tables d'affinité. Pendant la révolution française (1), la soude étant venue à manquer, et les essais de Leblanc n'ayant pas encore abouti, on songea à décomposer le sel marin par une base assez puissante pour en chasser l'acide chlorhydrique. Un coup-d'œil jeté sur la table d'affinité de l'acide « muriatique » désignait pour remplir ce rôle, la baryte qui occupe le premier rang dans la série des oxydes métalliques. On fit des essais dans ce sens, mais on fut arrêté dès le début ; les prévisions de Bergmann se trouvaient en opposition flagrante avec les faits.

5. — A la même époque, on fait du mot affinité un véritable abus. Ainsi, on distingue des affinités « quiescentes » et « divellentes » des affinités de précipitation, de dissolution, de prédisposition. De plus, on représente ces affinités diverses par des nombres plus ou moins arbitraires, tirés d'expériences trop peu nombreuses. Elliot et Kirwan se distinguent spécialement dans cet ordre d'idées. Exemple : quand on ajoute du nitrate d'argent à du sulfate de potasse, il y a double échange. Pourquoi ? Parce que l'affinité de l'acide *nitreux* pour la *chaux d'argent* étant 2, et celle de l'acide vitriolique pour la potasse 9, la somme 9 + 2 est plus petite que 12, somme des affinités de l'acide nitreux pour la potasse (8), et de l'acide vitriolique pour la chaux d'argent (4). Les affinités « divellentes », représentées par un nombre plus élevé, l'emportent donc sur les affinités « quiescentes ».

Lavoisier n'eut jamais confiance dans ces théories, et en faisant simplement remarquer que l'ordre des affinités pouvait changer avec la température, il obligeait à multiplier ces tables à l'infini, ou à y renoncer complétement. Occupé d'ailleurs par ses mémorables travaux sur la combustion, il n'accorda qu'une médiocre attention à l'action réciproque des bases, acides, et sels.

6. — Sur ces entrefaites, Wenzell et Richter en Allemagne établissaient la loi des proportions définies. Les corps se combinent entre eux suivant des rapports fixes, invariables. Les poids B, B', B''.... des différentes bases qui neutralisent un même poids A d'acide sont constants. Pour un autre acide, il existe de même un certain poids A' tel que pour le neutraliser il faut employer exactement les quantités B, B', B''... de ces mêmes bases. C'est ainsi que s'introduisit dans la science la notion de « nombres proportionnels » qui plus tard s'étendit aux métaux, puis aux métalloïdes.

---

(1) Dumas, Leçons de Philosophie chimique.

Fischer fit paraître la première table d'équivalents. En voici un extrait :

BASES.	Nombres proportionnels.	ACIDES.	Nombres. Proportionnels.
Alumine	525	Carbonique.	427
Magnésie.	615	Fluorique	427
Ammoniaque. . . .	672	Sébacique	706
Chaux	793	Sulfurique	1000
Soude	859	Nitrique	1405
Strontiane	1329	Acétique	1480
Potasse.	1605	Tartareux	1694
Baryte	2222		

Ainsi 1000 d'acide sulfurique peuvent être neutralisés, soit par 615 de magnésie, soit par 793 de chaux. Inversement pour former un sel neutre de potasse avec 1605 de cette base, il faut prendre soit 1480 d'acide acétique, soit 1000 d'acide sulfurique, etc.

A côté de cela, Richter avait d'abord adopté des lois fausses. Ainsi il croyait que, les nombres proportionnels des bases croissent en progression arithmétique, tandis que ceux des acides croissent en progression géométrique.

Comment Wenzell avait-il mis la main sur cette découverte de premier ordre? En approfondissant ce qui se passe quand on mélange deux sels neutres.

Voici du sulfate de potasse et de l'azotate de chaux. Je les mêle suivant des proportions quelconques. Il se précipite du sulfate de chaux, il y a donc double échange. Mais, chose singulière pour les chimistes de ce temps, la liqueur qui était neutre avant l'expérience, l'est demeurée après. Aucune fraction, si petite qu'elle soit, d'acide ou de base n'est devenue libre.

Donc l'acide sulfurique qui saturait exactement la potasse, neutralise maintenant une certaine quantité de chaux et réciproquement la chaux qui neutralisait d'abord l'acide azotique sature maintenant exactement cette même proportion d'acide sulfurique. Dans cette expérience, il y a donc eu équivalence : 1° entre de certaines proportions d'acide nitrique et d'acide sulfurique ; 2° entre de certaines doses de potasse et de chaux.

En prenant pour unité l'acide sulfurique par exemple, et repétant cette expérience sur toutes les bases et tous les acides, il devenait possible d'établir des tables d'équivalence pour chaque acide et chaque base.

Ce sont ces tables que Fischer condensa en une seule.

Pendant ce temps Lavoisier établissait sans conteste que la fixité des

poids loin d'être spéciale aux acides et aux bases, caractérise toute combinaison chimique.

7. — Arrivons à Berthollet dont les idées firent époque dans la science. Dans sa *Statique chimique* (1803) il donne, pour expliquer les phénomènes chimiques, une théorie nouvelle, absolument originale.

Berthollet envisage dans l'action réciproque des acides, bases et sels un facteur nouveau, l'influence des propriétés physiques : la *cohésion* s'il s'agit de corps solides, *l'expansibilité* pour les gaz, *la force de dissolution* pour l'eau et les acides. Ce n'est plus cette force occulte, appelée affinité, qui règle la marche des doubles décompositions.

Met-on de l'acide sulfurique dans une dissolution de baryte, il se produit un précipité: c'est que la force de cohésion dans le sulfate de baryte est telle qu'elle ne saurait être vaincue par la force dissolvante de l'eau ni même celle de l'acide. L'acide oxalique précipite également les sels neutres de chaux, mais moins abondamment que l'oxalate de soude, comme le remarque judicieusement Berthollet. C'est dans les deux cas, la cohésion de l'oxalate de chaux qui détermine sa séparation, seulement quand il y a de l'acide libre, la cohésion est contrebalancée, et ses effets diminués ; l'action dissolvante des acides sur les sels est en effet plus marquée que celle de l'eau seule.

D'après cela, Berthollet pensait-il que l'action de la cohésion pouvait s'exercer par avance entre les particules d'acide sulfurique d'une part et celle du chlorure de baryum de l'autre, de telle sorte que la cohésion soit la cause première, la cause déterminante de la double décomposition? On serait tenté de le croire à la lecture du passage suivant (1) : « Si l'on considère..... etc., on est déjà conduit à admettre comme un principe général que les causes qui déterminent les changements de constitution des corps exercent une action dont les effets sont mêmes sensibles avant que le changement de constitution ait lieu. Une première conséquence de ce principe, c'est que l'affinité réciproque qui peut produire l'état solide, doit être considérée comme une force qui agit, non seulement lorsque la solidité se manifeste, mais avant ce terme; de sorte que toutes les fois qu'il se produit quelque substance solide, soit par une séparation, soit par une combinaison, il faut chercher dans l'action réciproque des parties qui acquièrent la solidité, la cause même qui la produit, quoiqu'elle ne se manifeste pas auparavant. »

Mais Berthollet admet toujours un partage préalable des acides et des bases, quel que soit d'ailleurs le degré de cohésion des combinaisons

(1) Statique chimique, tome I, page 30.

qui peuvent prendre naissance. Cela ressort clairement du passage suivant (1) :

« Lorsqu'un sel neutre est dissous et qu'on ajoute un acide à sa dissolution, celui-ci entre en concurrence avec l'acide combiné, l'un et l'autre réagissent sur la base alcaline, chacun en raison de sa masse, comme si la combinaison n'eût pas existé. On ne peut donc pas dire, si toutes les circonstances restent égales, qu'un acide en chasse un autre de la base avec laquelle il était combiné, mais il partage l'action qui était exercée sur la base pour produire la saturation en raison des masses employées ; le premier qui était en combinaison perd de son union avec la base, autant que le deuxième en acquiert,et par cette perte il recouvre de son énergie pour agir sur d'autres substances en raison de l'acidité qu'il conserve. »

On se tromperait en donnant dans ce qui précède, au mot « masse » sa valeur ordinaire. En effet (2) :

« Comme cette saturation réciproque des acides et des alcalis, est un effet immédiat de leur affinité réciproque, elle doit être regardée comme la mesure de leur affinité si l'on prend en considération les quantités respectives qui sont nécessaires pour produire cet effet. D'où il suit que les affinités des acides pour les alcalis, ou des alcalis pour les acides, sont proportionnelles à leur capacité de saturation. J'établirai en conséquence que lorsque plusieurs acides agissent sur une base alcaline, l'action de l'un de ces acides ne l'emporte pas sur celle des autres, mais chacun de ces acides a dans l'action une part, qui est déterminée par sa capacité de saturation et par sa quantité. Je désigne ce rapport composé sous le nom de *masse chimique*. Je dis donc que chacun des acides, qui se trouvent en concurrence avec une base alcaline, agit en raison de sa masse, et pour déterminer les masses, je compare les capacités de saturation, soit de tous les acides avec une base, soit de toutes les bases avec un acide. »

Enfin Berthollet avait envisagé aussi l'influence du temps dans les combinaisons chimiques, et avait insisté sur son importance ; pour lui la combinaison est d'autant plus rapide que l'affinité est plus grande ; mais il n'entreprit pas de recherches spéciales dans ce sens. Telles sont les idées de l'auteur de la *Statique chimique*.

Plus tard elles ont été réunies sous forme d'énoncés précis qui portent encore aujourd'hui le nom de *Lois de Berthollet*.

---

(1) Loc. cit. tome I, p. 75.
(2) Loc. cit. tome I, page 15.

Il y a cependant des erreurs graves dans la *Statique chimique*. Les corps, dit Berthollet, se combinent en toutes proportions : s'il arrive quelquefois que l'on voit se séparer un composé d'acide et de base, possédant une composition fixe, cela est dû simplement à ce que la cohésion étant plus forte pour ces proportions que pour d'autres, elle détermine la précipitation du corps correspondant (1).

Il est regrettable que la statique chimique ait été écrite sous l'empire de ces idées erronées. Berthollet n'est revenu de cette opinion qu'en 1806 à la suite d'une longue discussion avec Proust, le chimiste d'Angers.

8. — Les élèves et continuateurs de Berthollet modifièrent quelque peu sa théorie.

Pour Gay-Lussac il est impossible que la cohésion, l'infusibilité, la volatilité déterminent par avance la formation de certains sels, soit dans une dissolution, soit dans l'état solide. Pour expliquer ces effets il faut admettre au préalable un certain partage.

Dès lors lorsqu'on mélange deux sels dissous, il se produit un certain échange, entre les acides et les bases, mais d'une manière absolument quelconque. Il y a *indifférence de permutation* entre les divers éléments. En d'autres termes, il y a dans la dissolution un véritable *pêle-mêle* entre les acides et les bases, ce que Gay-Lussac appelle aussi *équipollence chimique*. Les acides se combinent indifféremment à l'une ou l'autre base pourvu que la neutralité soit respectée. Ce ne sont donc pas toujours les acides forts qui s'emparent des bases fortes. Une fois la répartition faite entre les éléments acides et les éléments basiques, la densité, la fusibilité, l'insolubilité, la volatilité reprennent leur influence, et ces diverses propriétés physiques pourront causer la séparation d'un ou de plusieurs sels. L'affinité disparaît complètement du mécanisme des phénomènes de double décomposition (2).

9. — Thénard repousse l'idée de la cohésion comme déterminant par avance la formation des précipités. Cette cohésion, dit-il, ne peut s'exercer qu'une fois que le corps est formé. Il se range d'ailleurs à l'avis de Berthollet quant au partage des acides et des bases dans les dissolutions. Mais de nouvelles expériences inconnues du temps de Berthollet obligèrent à modifier quelque peu ses idées. Ainsi, dit Thénard, certains acides l'emportent tellement sur d'autres en énergie qu'ils les déplacent entièrement de leurs sels même à l'état dissous. Par exemple l'acide sul-

(1) Loc. cit. tome 1, page 339.

(2) Gay-Lussac, Annales de physique et de chimie (1839) 2e série, tome LXX.

furique décompose complètement les borates, carbonates, sulfures alcalins solubles.

C'est ce qu'il est aisé de mettre en évidence. Qu'on ajoute à une dissolution de sulfate de soude, de l'acide borique, la liqueur colorera le tournesol en rouge vineux ; aucune fraction d'acide sulfurique, si petite qu'elle soit, n'est donc mise en liberté, tandis que d'après Berthollet les deux acides auraient dû se partager la base suivant certaines proportions.

Il semble donc d'après Thénard qu'il faille ajouter aux lois connues de Berthollet cet énoncé : « Quand deux sels dissous sont en présence, et ne peuvent donner que des produits solubles, l'acide le plus fort s'empare de la base la plus forte, et laisse la base faible à l'acide faible (1). »

10. — A la même époque, une des plus grandes autorités du temps M. Dumas, tenait un langage tout pareil dans ses leçons professées au Collège de France :

« Pour moi, j'admettrai volontiers les idées de Berthollet quand il s'agit d'acides ou de bases dont l'énergie est à peu près égale ; mais lorsque des corps doués d'affinités très énergiques sont en présence d'autres corps, dont les affinités sont très faibles, je propose d'adopter la règle suivante :

« Dans une dissolution, tout demeurant dissous, les affinités fortes se satisfont, laissant les affinités faibles s'arranger entre elles. Les acides forts prennent les bases fortes, et les acides faibles ne peuvent s'unir qu'avec les bases faibles. » Les faits connus sont d'accord avec cette règle pratique. D'après cela, par exemple, en mêlant de l'acétate de potasse et du sulfate de fer, les deux sels devront se décomposer mutuellement et former du sulfate de potasse et de l'acétate de fer. Et effectivement si on soumet un tel mélange à l'action de l'acide sulfhydrique, le fer se précipite à l'état de sulfure comme d'une dissolution d'acétate, effet qui n'a jamais lieu avec le sulfate (2). Et plus loin « quand Berthollet explique les effets qui résultent, dans tant de réactions chimiques, de l'intervention de l'insolubilité, ou de celle de la volatilité de l'un des produits possibles, il pose une des lois les plus sûres et les plus fécondes dont la chimie se soit enrichie. »

11. — Tel était l'état de la question il y a quarante ans. Longtemps après cette époque, les théories de Thénard, Berthollet, Dumas ont régné

(1) Traité de chimie (1834) 6e édition. Tome V, page 501.

(2) Leçons de philosophie chimique (1837) page 386.

dans la science, et les énoncés classiques dites *Lois de Berthollet* n'ont pas encore disparu de l'enseignement.

Aujourd'hui les choses se présentent autrement. Un nouvel élément de recherche s'est introduit dans la science : la mesure des quantités de chaleur. La mesure de la chaleur qui se dégage dans toute réaction chimique, a permis de donner une explication générale à la plupart des phénomènes observés. Les doubles décompositions ne forment plus qu'un chapitre particulier de la nouvelle théorie, qui, dans sa généralité, embrasse la chimie minérale et la chimie organique, la combinaison, la décomposition, la substitution, la dissociation, les changements d'état allotropique, etc.

D'autre part des théories mathématiques se sont fait jour relativement à la vitesse des réactions, et pour rendre compte des réactions limitées si nombreuses et d'ailleurs inexplicables par la théorie de Berthollet.

Enfin des méthodes de recherche d'une application plus restreinte que les expériences thermiques ont été utilisées pour étudier la double décomposition.

Dans ce qui va suivre, je vais entrer dans le détail des recherches expérimentales de cet ordre et des faits qui s'y rattachent. Quant aux autres méthodes d'investigation j'en parlerai surtout à propos des doubles décompositions limitées.

Principes de la Théorie thermique.

12. — C'est un fait d'observation vulgaire que la plupart des réactions chimiques dégagent de la chaleur. La combustion du charbon, l'union de l'eau avec la chaux vive, celle du soufre avec le fer, des acides avec les bases, en sont des exemples connus de tous.

Nombre de chimistes, de bonne heure déjà, se sont proposés de mesurer les quantités de chaleur dégagées lors de la formation des corps.

Les premiers dans cette voie furent Lavoisier et Dulong ; Fabre et Silbermann y consacrèrent des mémoires importants où furent examinées les principales combinaisons : l'eau, l'acide carbonique, le gaz des marais, l'éthylène, les oxydes métalliques, les chlorures, bromures et iodures. A ces quelques noms, il faut ajouter ceux de MM. Hess, Andrews, Favre et Valson, et enfin pour la période contemporaine, ceux de MM. Berthelot et Thomsen.

M. Thomsen dès 1853 énonça comme il suit le principe de la thermochimie : « La chaleur totale développée dans la réaction, est une mesure de la perte de force chimique résultant de l'acte de la combinaison. Pour un même corps et pour une même température, l'intensité de la force chimique est constante (1) ».

Aujourd'hui comme le fait remarquer M. Schutzenberger (2), il faudrait remplacer le terme « intensité de la force chimique » par le mot *énergie*.

Plus tard M. Thomsen est plus affirmatif : « Tout phénomène d'ordre purement chimique dégage de la chaleur. »

13. — Par suite d'une coïncidence remarquable M. Berthelot arrivait de son côté à des conclusions semblables, les formulait plus clairement, et en faisait la base d'un nouveau système chimique. De plus il perfection-

(1) Annales de Poggendorff, t. LXXXVIII, page 349, t. XC, page 261, t. XCI, page 83.
(2) Traité de chimie générale, t. I, p. 256.

nait les méthodes expérimentales de ses devanciers et en créait de nouvelles.

La nouvelle théorie trouve un appui solide dans la thermodynamique. Tout travail effectué correspond à une perte d'énergie et se fait avec dégagement de chaleur. Non seulement tout dégagement de chaleur suppose un travail effectué, mais il en est sa mesure exacte. C'est le premier principe de la thermodynamique, le principe de l'équivalence.

Partant de là M. Berthelot énonce ainsi le théorème fondamental de la thermochimie :

« La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans cette réaction (1). »

14. — Ceci demande quelques développements. Si l'on combine du gaz ammoniac avec de l'acide chlorhydrique, également gazeux, on obtient un corps solide blanc, le sel ammoniac. Il est aisé de distinguer dans cette réaction deux phénomènes successifs :

1º L'union des deux gaz à volumes égaux, opération qui dégage de la chaleur (q) ;

2º La solidification du produit ainsi formé, qui en dégage aussi (q'). La chaleur dégagée au total Q égale la somme algébrique $q + q'$. La première de ces quantités se rapporte au phénomène chimique, l'autre au phénomène physique.

En second lieu, proposons-nous de préparer de l'acide iodhydrique dissous. Pour cela nous pouvons prendre de l'iode et de l'hydrogène à la température ordinaire, et les chauffer jusqu'à la température à laquelle ils se combinent directement, puis effectuer cette combinaison, enfin dissoudre dans l'eau le gaz ainsi formé.

La chaleur mise en jeu peut se décomposer ainsi :

1º Fusion et volatilisation de l'iode, et échauffement des vapeurs d'iode et de l'hydrogène jusqu'à la température θ de combinaison, ce qui absorbe de la chaleur ;

2º Combinaison des deux gaz ;

3º Refroidissement de l'acide iodhydrique produit de θ à la température ordinaire, ce qui dégage de la chaleur ;

4º Dissolution de l'acide ainsi obtenu dans une grande quantité d'eau, ce qui dégage aussi de la chaleur.

Au total + 13c2.

---

(1) Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie (1879), t. I, introduction page 28.

Ici comme dans l'exemple précédent il y a un travail chimique et un travail physique.

Les travaux physiques les plus importants, dans les combinaisons chimiques, sont : la dissolution, la fusion, la solidification des liquides, la volatilisation, la liquéfaction des gaz, les changements de chaleur spécifiques des liquides, les changements allotropiques.

D'autres savants ont aussi fait entrer en ligne de compte les phénomènes de contraction ou de dilatation, qu'on observe lors du mélange de deux liquides.

Il faut citer, dans cet ordre d'idées, les travaux de M. Ostwald et ceux de MM. Favre et Valson. J'y reviendrai dans la suite de cette étude.

15. — Voici maintenant le second principe de M. Berthelot :

« Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires. »

Ce théorème se déduit du second principe de la thermodynamique.

En voici une application. Veut-on obtenir du perchlorure de phosphore, on peut procéder de deux manières différentes :

État initial : Phosphore solide à 15° (31 gr = 1 at.). Chlore gazeux à 15° (177 gr. 5 = 5 at.).

État final : Perchlorure de phosphore solide (208 gr. 5 = 1 mol). Premier cycle : On combine directement le phosphore avec la totalité du chlore. Il se dégage 107c,8. Deuxième cycle : On prépare d'abord le trichlorure PCl^3, ce qui dégage 75,8, puis on fait réagir les deux autres atomes de chlore. Il se dégage 32c.

Si les quantités de chaleur sont indépendantes de la nature des cycles, on doit avoir

$$107{,}8 = 75{,}8 + 32$$

On voit en effet que cette égalité se vérifie.

Seulement il est indispensable de définir l'état initial et l'état final avec toute la rigueur possible. En d'autres termes, il faut distinguer avec soin l'état gazeux, solide, liquide, ou dissous des corps qui entrent en réaction.

16. — Le troisième principe de la thermochimie a été appelé par Berthelot, *le principe du travail maximum.*

« Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère *tend* vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur ».

Proposition qui a pour corollaire la suivante :

« Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère à celle des corps présents dans le système, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur. »

C'est le théorème de la nécessité des réactions. Enfin si on remarque que :

« La chaleur dégagée dans la formation d'un corps est égale à celle qui est absorbée par sa décomposition » (sous condition d'états initial et final identiques), on aura un ensemble complet des lois de la thermochimie.

Quelques observations sur le 3ᵉ principe pour bien en montrer la portée.

L'hydrogène et l'oxygène se combinent directement à 500° avec un dégagement de 69ᶜ pour chaque 18 grammes d'eau *liquide* formée. La réaction est donc exothermique mais elle ne se produit pas à la température ordinaire. Pour provoquer la combinaison des deux gaz, il faut l'*intervention d'une énergie étrangère* : l'acte de l'échauffement.

Au contraire, l'acide sulfurique et la potasse en dissolution se combinent instantanément et à froid, *sans aucun travail préalable.* D'après le principe du travail maximum, il doit donc se dégagar de la chaleur ; en effet, la formation de chaque molécule de sulfate de potasse dégage dans ces conditions $2 \times 15^c,85$.

17. — Notation, calculs, modes de prévision des réactions. — Soit une double décomposition entre deux corps AB et XY, telle que :

$$AB + XY = AX + BY$$

soient [A,B] [X,Y] [A,X] [B,Y], les chaleurs de formation de chacun des quatre corps *à partir de leurs éléments* ; Q la chaleur dégagée par la double décomposition : on a en général :

$$Q = [A,X] + [B,Y] - [A,B] - [X,Y].$$

Cette égalité est une conséquence immédiate du second principe de la thermochimie relatif à l'identité des cycles intermédiaires.

En effet, le système AX + BY peut être formé de deux manières différentes :

1° On combine directement A avec X et B avec Y, ce qui dégage K calories (1er cycle).

2° On forme les corps AB et XY, ce qui dégage K', puis on les fait réagir comme ci-dessus, ce qui dégage Q (2e cycle).

On a donc

$$K = K' + Q$$

d'où

$$Q = K - K'$$

Car l'état initial (A, B, X, Y) et l'état final (AX, BY) sont les mêmes dans les deux cas.

Si l'égalité Q = [A,X] + [B,Y] — [A,B] — [X,Y] n'est pas satisfaite, on peut en conclure en général que la double décomposition n'est que partielle, quelquefois même on peut en tirer la valeur du coëfficient de double décomposition, lorsqu'il n'y a pas de réactions secondaires. Or, en vertu du principe du travail maximum, chaque fois que Q sera positif, c'est-à-dire chaque fois que la double décomposition dégagera de la chaleur, cette double décomposition sera possible.

En général donc, pour savoir si une double décomposition est possible entre deux corps AB et XY, il suffira de calculer la chaleur de formation des deux systèmes (AB + XY) (AX + BY) ; si par sa formation thermique le second système l'emporte sur le premier, la réaction pourra s'effectuer.

Les corps réagissants doivent d'ailleurs être envisagés « à l'état solide, ou séparés de l'eau, pris à l'état même de combinaison où ils existent dans le liquide, si la réaction se fait en l'état dissous » (1). En effet, lorsqu'on considère les dissolutions elles-mêmes, par exemple pour les chaleurs de neutralisation, il y a des réserves à faire. Les chaleurs de combinaison varient plus ou moins de grandeur avec la température à laquelle on a calculé lesdites chaleurs de formation.

Ainsi la chaleur de neutralisation de la soude par les acides diminue notablement quand la température s'élève, tandis que la chaleur de formation des sels solides ne varie pas sensiblement de 0° à 200°.

18. — On peut s'expliquer facilement ces différences.

(1) M. Berthelot.

Soient en effet, avec M. Berthelot :

Qt la chaleur dégagée par la combinaison de deux ou plusieurs corps à une température *t*.

Q_T. . . . . à une température plus élevée T.

U la quantité de chaleur nécessaire pour porter les différents composants de la température *t* à la température T, et V celle qu'il faudrait pour échauffer de *t* à T les corps composés.

On aura :

$$Q_T - Q_t = U - V.$$

En effet, on peut former ces composés de plusieurs manières :

1° On combine les corps A, B à la température *t* ce qui dégage Qt (1er cycle) ;

2° On porte les corps composants séparément de t° à T° ce qui absorbe U, puis on les combine entre eux ce qui dégage Q_T ; enfin on laisse le système se refroidir de T° à t° ce qui dégage V (2e cycle).

L'état initial et l'état final étant les mêmes on doit avoir :

$$Q_t = Q_T - U + V \text{ c. a. d.}$$
$$Q_T - Q_t = U - V$$

Supposons maintenant que dans l'intervalle t° à T°, il n'y ait pas de changement d'état ; en ce cas, pour porter les corps A, B, de t° à T° il faudra une quantité de chaleur:

$$U = \Sigma c\,(T - t)$$

Σc étant la somme des chaleurs spécifiques *moléculaires* moyennes des composants pendant cet intervalle de température ; de même on aura pour V la valeur c_1 (T — t), c_1 étant la chaleur spécifique moyenne du corps composé.

Donc :

$$U - V = (\Sigma c - c_1)\,(T - t)$$

Ou bien :

$$Q_T - Q_t = (\Sigma c - c_1)\,(T - t)$$

Il suit de là que si $\Sigma c - c_1 = O$ c'est-à-dire si la somme des chaleurs spécifiques des composants égale celle du composé, Q_T — Qt s'annule ou en d'autres termes, la chaleur de combinaison ne subit aucune variation. Si au contraire Σc diffère de c_1 cette quantité varie avec la température soit dans un sens soit dans un autre.

Or l'égalité $\Sigma c - c_1$ se vérifie précisément pour les sels solides, c'est-à-dire que dans ce cas la chaleur de formation est sensiblement constante. Au contraire pour les liquides $\Sigma c - c_1$ est toujours différent de O ; car la chaleur spécifique des sels dissous est moindre que la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et du sel solide. La prévision à l'état solide a donc un degré de certitude beaucoup plus grand.

Pour les corps dissous, il y a lieu de préciser la température à laquelle s'effectue la double décomposition. Il y a plus ; la concentration a aussi une influence marquée, la chaleur dégagée diminuant en général quand la dilution augmente.

Cependant pour les sels alcalins des acides forts, on remarque qu'à partir de la dilution 1 mol = 2 litres, la chaleur de neutralisation reste constante, ainsi que l'ont fait remarquer MM. Andrews et Hess, fait qui a été confirmé par MM. Thomsen et Berthelot.

Ces réserves faites, il est souvent très avantageux, et quelquefois même indispensable d'examiner les réactions à l'état dissous.

Souvent en effet, les doubles décompositions se produisent dans un sens ou dans l'autre suivant l'état solide ou dissous des réactifs.

Le calcul, de même que pour les corps solides, se fait en vertu des principes exposés plus haut.

19. — Soit A un acide dissous, produisant avec le sel A'B dissous une double décomposition complète suivant la réaction :

$$A + A'B = A'B + A.$$

La quantité de chaleur dégagée Q sera égale à

$$[A,B] - [A',B]$$

c'est-à-dire à la différence des chaleurs de neutralisation, les deux acides étant dilués dans une même quantité d'eau, à la même température t^o.

Soit 2° une double décomposition complète entre les deux sels AB, A'B' on aura en appelant Q la chaleur dégagée ou absorbée :

$$Q = [A,B'] + [B,A'] - [A,B] - [A',B'].$$

les différentes quantités entre parenthèses n'étant autres que les chaleurs de neutralisation des deux acides par les deux bases en présence d'une même quantité d'eau, et à la même température.

Ces relations s'établissent en formant deux cycles différents, en partant d'un même état initial pour aboutir à un état final commun.

J'en ferai un fréquent usage dans ce qui suivra.

20. — Deux sortes de doubles décompositions. — Quand on traite de l'acide sulfurique par de la potasse, en quantité équivalente, ou bien un sel de fer par le sulfhydrate d'ammoniaque, la totalité des corps antagonistes entre en réaction, et la double décomposition est complète, aucune réaction secondaire ne venant en troubler l'accomplissement. La théorie thermique et quelquefois les lois de la dissociation suffisent pour rendre compte de pareils phénomènes.

Au contraire, quand on veut éthérifier de l'alcool par de l'acide acétique on ne parvient à transformer que les 2/3 des corps réagissants, quelle que soit la durée du contact, si les produits de la réaction ne sont pas éliminés au fur et à mesure de leur production. C'est là une action *limitée* dont le mécanisme est de nature plus complexe. Ici la thermochimie ne suffit pas toujours et il faut étudier les déplacements limités au point de vue de la vitesse de la réaction, de l'influence des masses, etc.

De là deux parties distinctes dans ce travail :

1° Doubles décompositions non limitées.

2° Doubles décompositions limitées et équilibres chimiques.

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS NON LIMITÉES

Action des acides sur les sels.

---

21. — D'après Berthollet la décomposition d'un sel par un acide doit être complète :

1° Quand le nouvel acide est plus soluble que celui du sel.

2° Quand il est moins volatil que lui dans les conditions de l'expérience.

3° Quand il peut former avec la base du sel un composé moins soluble que le composé primitif.

Examinons successivement ces trois cas.

1er cas. — Un acide décompose complètement tout sel qui contient un acide moins soluble que lui, dans les conditions de l'expérience.

Prenons d'abord *l'action des acides sur les benzoates* (1). On sait que les dissolutions concentrées des benzoates métalliques, donnent avec les acides un précipité d'acide benzoïque peu soluble dans l'eau froide ; les dissolutions étendues ne sont pas précipitées.

Ce déplacement est en effet thermopositif si l'on calcule la réaction pour les acides nitrique, sulfurique, etc.

Soit en effet la réaction :

$$C^6H^5.\ COOK + AzO^3H = C^6H^5.\ COOH + AzO^3K.$$

Appelons Q la chaleur qu'elle dégage : il suffit pour la calculer de former les deux cycles suivants :

Etat initial : $C^7H^6O^2$, AzO^3H, KOH solides.
Etat final : $C^7H^6O^2$, AzO^3K, H^2O solides.

---

(1) La plupart des exemples qui figurent dans cette première partie sont empruntés à M. Berthelot. Voir Annales de Chimie et de Physique. et Essai de Mécanique Chimique fondée sur la thermochimie. D'autres ont été calculés au moyen des données thermiques publiés par MM. Berthelot, Thomsen, etc., qui figurent tous les ans à l'*Annuaire du bureau des Longitudes.*

1er Cycle.

a) AzO^3H + KOH dégage 42^c6, avec formation de $AzO^3K + H^2O$.
b) On ne touche pas à $C^7H^6O^2$.

2e Cycle.

a) $C^7H^6O^2$ + KOH dégage $22^c,5$ en formant $C^7H^5KO^2 + H^2O$.
b) $C^7H^5KO^2 + AzO^3H$ dégage Q, » $C^7H^6O^2 + AzO^3K$.

Les quantités de chaleur dégagées par ces deux séries de transformations étant les mêmes, on a

$$42^c,6 = 22^c,5 + Q.$$
$$\text{D'où } Q = 42^c,6 - 22^c,5.$$

c'est-à-dire que Q est positif, et la réaction est exothermique. Elle doit donc se produire nécessairement puisqu'elle n'exige pas de travail préliminaire, ce que l'expérience confirme.

Ces conclusions seraient les mêmes pour les métaux autres que le potassium, la chaleur de formation des divers benzoates étant toujours plus petite que celle du nitrate correspondant.

Il en serait de même, si à l'acide nitrique on substituait de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

Avec l'acide acétique au contraire, on arrive à ce résultat inattendu, c'est qu'il précipitera les benzoates de calcium et de sodium, mais non celui de potassium ; tandis qu'en réalité tous les trois se comportent de la même manière. C'est ce qui résulte des chiffres suivants :

$[C^7H^6O^2$; KOH$] = 22,5$	$[C^2H^4O^2$; KOH$] = 21,9$
$[C^7H^6O^2$; NaOH$] = 17,4$	$[C^2H^4O^2$; NaOH$] = 18,4$
$[C^7H^6O^2$; 1/2 $CaH^2O^2] = 8,2$	$[C^2H^4O^2$; 1/2$CaH^2O^2] = 10,5$

Les chiffres de la première colonne sont comme on le voit très voisin des autres.

M. Berthelot pense que dans le cas du potassium il faudrait faire intervenir la chaleur de formation d'un benzoate, et d'un acétate acides. Du moins l'existance d'un triacétate $2\,C^2H^4O^2 + C^2H^3O^2K$ formé avec dégagement de chaleur est elle mise hors de doute. Mais la réaction est dès lors réglée par les lois de l'équilibre chimique, et ne peut être discutée plus à fond en cet endroit.

22. — *Action des acides sur les borates.* — Tous les borates solubles donnent avec l'acide sulfurique, azotique, etc., un précipité cristallin d'acide borique, si toutefois la liqueur est assez concentrée. Dumas avait déjà observé que l'acide sulfurique devait décomposer entièrement le borax, même dans des liqueurs assez étendues pour que l'acide

borique mis en liberté puisse rester en dissolution, ce qui est évidemment contraire aux lois de Berthollet. Les données thermiques permettent de prévoir qu'il doit en être ainsi.

Je vais en effet démontrer que la réaction

$$SO^4H^2 + Bo^4O^7Na^2 + 5H^2O = SO^4Na^2 + 4(BoH^3O^3)$$

relative à cette double décomposition, est exothermique.

Calculons Q, tous les corps étant pris à l'état solide.

Etat initial : SO^4H^2, $2Bo^2O^3$, $4H^2O$, $2NaOH$ solides.
Etat final : SO^4Na^2, $4(BoH^3O^3)$ solides.

1er Cycle.

a) $SO^4H^2 + 2NaOH$ . . . . dégage $69^c,4$ en formant $SO^4Na^2 + 2H^2O$
b) $2Bo^2O^3 + 4H^2O + 2H^2O$ » $25^c,2$ » $4(BoH^3O^3)$
Total. . . . . $94^c,6$

2e Cycle.

a) $2Bo^2O^3 + 2NaOH$ . . . . dégage $41^c,2$ en formant $Bo^4O^7Na^2 + H^2O$
b) $Bo^4O^7Na^2 + SO^4H^2 + 4H^2O + H^2O$ » Q » $SO^4Na^2 + 4(BoH^3O^3)$.

$$Q + 41^c,2 = 94^c,6$$
$$\text{d'où : } Q = 53^c,4.$$

La réaction dégage donc de la chaleur.

Il est bon de remarquer qu'elle est un peu plus compliquée que dans le cas de l'acide benzoïque. Elle se fait en deux temps ; d'abord l'acide sulfurique met en liberté l'acide $Bo^4O^7H^2$ instable qui correspond au borax, puis il y a hydratation et retour à l'acide borique normal trihydraté. Cette dernière réaction dégage de la chaleur, il est vrai, mais en la défalquant du nombre 53,4 trouvé plus haut il resterait encore un nombre supérieur à $28^c,2$.

On peut aller plus loin et mesurer, la quantité de chaleur qui se dégage lorsqu'on mélange de l'acide chlorhydrique étendu avec une quantité équivalente de borax.

L'expérience donne :

$$[\underset{12 \text{ litres.}}{Bo^4O^7Na^2 \text{ diss.}} ; \underset{8 \text{ litres.}}{2HCl \text{ diss.}}] = +4^c,26.$$

D'après les principes exposés plus haut, si la double décomposition est complète, la chaleur dégagée sera égale à la différence des chaleurs

de neutralisation de la base par les deux acides, dans les mêmes conditions de température et de dilution ; c'est-à-dire :

$$Q = [\text{HCl diss.} ; \text{soude diss.}] - [Bo^2O^3 \text{ diss.} ; \text{soude diss.}].$$

On trouve effectivement

$$Q = 2(13^c,7 - 11^c,6) = 4^c,2$$

chiffre qui se confond avec celui trouvé plus haut.

Si donc en résumé, les acides sulfuriques, chlorhydrique, etc... déplacent les acides benzoïque et borique de leurs sels, c'est simplement en vertu de leur supériorité thermique : la solubilité ou l'insolubilité des produits ne jouent donc ici aucun rôle.

23. — 2e cas. — Tout acide décompose complètement un sel, si à la température de l'expérience il peut se dégager un acide plus volatil.

Pour expliquer la décomposition des *acétates par l'acide sulfurique*, on invoque généralement la volatilité plus grande de l'acide acétique.

Le calcul montre que les acétates donnent lieu à une réaction exothermique.

On trouve en effet, tous les corps étant supposés solides, que la *réaction* :

$$2(C^2H^3NaO^2) + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2(C^2H^4O^2)$$

dégage 32c,8 ; avec les deux acides liquides on a 14c,3.

Mais le déplacement est complet *même dans les dissolutions*, c'est-à-dire dans des conditions où la volatilité des produits ne peut être invoquée.

En effet (1).

$$[C^2H^4O^2 \text{ diss.} ; \text{NaOH diss.}] = 13^c,30$$
$$[1/2SO^4H^2 \text{ » } ; \text{NaOH » }] = 15^c,85$$
$$\text{Différence} \ldots\ldots\ldots \quad 2^c,55$$

$$\underset{\text{diss.}}{1/2\ SO^4H^2} + \underset{\text{diss.}}{C^2H^3NaO^2} = \underset{\text{diss.}}{1/2\ SO^4Na^2} + \underset{\text{diss.}}{C^2H^4O^2} + 2,38.$$

La différence 2,55 — 2,38 est attribuable, d'après des expériences directes de M. Berthelot, à l'absorption de chaleur produite par la dilution des deux corps résultants.

(1) Dans tous les cas où la dilution n'est pas indiqué, on a 1 mol. d'une substance monoatomique pour 1 ou 2 litres d'eau.

D'ailleurs l'acide chlorhydrique décompose les acétates avec autant de facilité, cependant il est plus volatil que l'acide acétique — c'est que ce déplacement est exothermique.

$$C^2H^3NaO^2 + HCl \text{ gaz} = NaCl \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ gaz} + 15,4.$$

il en est de même à l'état dissous.

[$C^2H^4O^2$ diss. ; NaOH diss.]		13,30
[HCl » ; » »]		13,7
	Différence	0,40.

c'est précisément la quantité de chaleur dégagée lors de l'action de 1 mol. d'HCl étendu sur 1 mol. d'acétate de soude.

24. — Voyons maintenant ce qui se passe quand on ajoute des *acides* aux solutions des *carbonates alcalins*.

On trouve :

CO^3Na^2 diss. ; 1 mol. = 16 lit.	$2AzO^3H$ diss. 1 mol. = 4 lit.	= 6c,82.
CO^3Na^2 diss. ; »	$2C^2H^4O^2$ diss. »	= 6c,28.
CO^3Na^2 diss. ; »	SO^4H^2 diss. »	= 11c,04.

Ces chiffres sont respectivement égaux à la différence des chaleurs de neutralisation.

AzO^3H	n — n' = 27,4 — 20,4 =	7c
$C^2H^4O^2$	» = 26,6 — 20,4 =	6 ,2
SO^4H^2	» = 31,7 — 20,4 =	11 ,3

On en peut conclure au déplacement complet. Or ce phénomène se passe, alors même que les solutions sont assez étendues pour que l'acide carbonique produit reste entièrement dissous.

On peut aussi comparer les réactions entre corps solides :

$$2AzO^3H \text{ solide.} + CO^3Na^2 = 2AzO^3Na + CO^2 \text{ solide.} + H^2O + 38^c,8.$$

$$2AzO^3H \text{ solide.} + CO^3K^2 = 2AzO^3K + CO^2 \text{ solide.} + H^2O + 46^c,8.$$

Il y a comme on le voit, un grand dégagement de chaleur.

Supposons que la combinaison de CO^2 solide avec H^2O soit un phénomène endothermique ; en ce cas la réaction ci-dessus comporterait en

trop la chaleur dégagée par la séparation de l'acide carbonique d'avec l'eau qui le tenait en combinaison. Mais cette quantité de chaleur ne saurait égaler une quarantaine de calories. En effet l'anhydride phosphorique qui de tous les acides anhydres dégage le plus de chaleur lors de son hydratation ne dégage que 29c,6, pour la réaction [$Ph^2O^5,3H^2O$]. Il est donc permis d'admettre que tant pour l'état solide que pour l'état dissous, la supériorité thermique de l'acide antagoniste est suffisant pour provoquer le phénomène.

25. — Le *déplacement de l'acide cyanhydrique dans les cyanures,* fournit tout un ensemble de faits contraires à la théorie de Berthollet.

En effet l'acide chlorhydrique qui est gazeux à la température ordinaire ne devrait pas déplacer l'acide cyanhydrique bouillant à 26°, cependant il décompose la plupart des cyanures métalliques.

Considérons les cyanures alcalins ; ici on ne peut pas faire la comparaison des quantités de chaleur pour l'état solide, les données manquant pour HCy solide.

On a :

[HCy diss. ; NaOH diss.] = 2c,9
[HCl diss. ; NaOH diss.] = 13c,7
Différence. 10c,8

Si le déplacement est complet, HCl agissant sur 1 mol. de CyK dissous doit dégager 10c,8 ; c'est ce que l'expérience constate (10c,7.)

La réaction calculée pour

HCl gaz + CyK = CyH gaz + KCl diss.

donne 33c,2. Ce déplacement a lieu en réalité.

L'acide chlorhydrique agit donc ici comme les acides azotique, sulfurique, acétique, lesquels sont tous plus fixes que l'acide cyanhydrique, et qui tous décomposent les cyanures alcalins.

En réalité ces phénomènes sont un peu moins simples que le suppose le raisonnement précédent.

En effet le cyanure de potassium dissous est partiellement séparé en acide et en base ; de sorte qu'une partie de l'acide chlorhydrique réagit non pas sur le cyanure mais sur la potasse provenant de sa décomposition. Les prévisions resteraient les mêmes si on tenait compte de ce fait.

Avec les sels métalliques, l'ordre des doubles décompositions est renversé. Ainsi HCy précipite les sels d'argent, par exemple l'azotate

HCy diss. + AzO^3Ag diss. = CyAg précipité + HCl diss.

donne : 45c,7. C'est le chiffre théorique.

26. — *Le cyanure de mercure* nous offre un exemple des plus remarquables de renversement des réactions. On sait que le cyanure sec est décomposé par l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution aqueuse concentrée avec dégagement d'acide cyanhydrique volatil. Au contraire l'acide cyanhydrique aqueux déplace entièrement l'acide chlorhydrique dans le chlorure mercurique dissous.

Le calcul montre que ces deux déplacements inverses doivent s'effectuer en réalité, c'est-à-dire qu'on doit avoir :

$$HgCy^2 \text{ sec} + 2HCl \text{ gaz} = HgCl^2 \text{ sec} + 2HCy \text{ gaz.}$$
$$HgCl^2 \text{ diss.} + 2HCy \text{ diss.} = HgCy^2 \text{ diss.} + 2HCl \text{ diss,}$$

Considérons d'abord la réaction entre corps anhydres. Le calcul montre que le couple

$$HgCy^2 \text{ sec} + 2HCl \text{ gazeux.}$$

doit faire la double décomposition et produire $HgCl^2 + 2\,HCy$ gazeux avec un dégagement de $10^c,4$. La réaction n'exigeant aucun travail préliminaire s'effectue d'elle-même. Elle est même utilisée dans les laboratoires pour la préparation de l'acide cyanhydrique anhydre, car elle a lieu même avec de l'acide aqueux, à condition qu'il soit très concentré. C'est que, ainsi qu'on le verra plus loin, c'est l'acide chlorhydrique gazeux seul qui réagit ici, indépendamment de l'eau qui le tient en dissolution.

Envisageant maintenant la réaction entre corps dissous on trouve que le déplacement

$$HgCl^2 \text{ diss.} + 2HCy \text{ diss.} = HgCy^2 \text{ diss.} + 2HCl \text{ diss.}$$

inverse du premier, dégage aussi de la chaleur, soit 12 calories.

Or ce chiffre de douze calories étant égal à la différence des chaleurs de neutralisation, le déplacement est complet.

Donc suivant les circonstances, c'est l'un ou l'autre des deux acides qui s'unit de préférence à l'oxyde de mercure, et on prévoit une concentration de l'acide telle que les deux réactions puissent se contrebalancer.

Ainsi ce phénomène se rattache aux équilibres chimiques.

27. — 3e cas. — Un acide précipite un sel quand il peut former avec la base un sel insoluble.

On sait que *l'acide sulfhydrique précipite les sels des métaux lourds*. Cela s'explique si on compare la chaleur de formation des sulfures avec

celle des chlorures correspondants; par exemple, prenons un métal tel que le cuivre, il doit y avoir précipitation si la réaction

$$H^2S + CuCl^2 = CuS + 2HCl.$$

dégage de la chaleur. Dans ce qui va suivre, nous allons considérer l'état dissous, il nous suffira alors de comparer les chaleurs de neutralisation. Or on trouve :

CHALEURS DE NEUTRALISATION

Bases précipitées.	H^2S 16 litres	2HCl 4 litres
Ag^2O	55,8	41,2
HgO	48,7	18,9
CuO	31,6	15
PbO	26,6	15,4

La formation du sulfure dégage donc plus de chaleur que celle du chlorure correspondant dans les mêmes conditions; par conséquent, l'acide sulfhydrique doit précipiter les quatre chlorures métalliques dont il s'agit; c'est ce que l'expérience confirme.

Il n'en est plus de même pour les autres métaux.

En particulier pour le zinc on a :

$$\left[\begin{array}{l} H^2S \text{ diss.}; \text{ZnO précipité} \\ 16 \text{ litres} \end{array}\right] = +\ 19^{c},2.$$

$$\left[\begin{array}{l} 2HCl \text{ diss.}; \text{ZnO} \quad » \\ 8 \text{ litres} \end{array}\right] = +\ 19^{c},6.$$

La théorie prévoit ici un équilibre entre les deux réactions. C'est ce qui arrive; on sait en effet que le chlorure de zinc est précipité par le gaz sulfhydrique, mais non complètement.

Enfin pour les métaux suivants la chaleur de formation du chlorure l'emporte sur celle du sulfure :

Oxydes métalliques.	H^2S 16 litres.	2HCl 2 ou 4 litres.
FeO précipité	16,4	21,4
MnO »	10,2	23,6
CaO dissous 50 litres	7,8	28
$2(AzH^3)$ » 4 »	6,2	24,9
2(NaOH) » » »	7,7	27,4

Or le fer et le manganèse produisant des sulfures insolubles devraient se précipiter, si cette insolubilité réglait la marche des réactions; il

n'en est rien (1). Ces deux métaux se comportent avec l'acide sulfhydrique comme les métaux alcalins et alcalino-terreux dont les sulfures sont solubles. Ce tableau permet en outre de prévoir que les sulfures ci-dessus seront attaquées par l'HCl *très étendu* (1 mol. dans 2 litres), ce qui a lieu en effet, à froid et spontanément sans le concours d'aucune énergie étrangère.

Enfin la chaleur de formation des sulfures de plomb et de manganèse étant respectivement 26,6 et 10,2, on peut en conclure que ce dernier doit déplacer les sels de Pb de leurs dissolutions, conformément à la réaction :

$$PbCl^2 \text{ diss.} + MnS \text{ précipité} = PbS \text{ précipité} + MnCl^2 \text{ diss.}$$

On utilise effectivement dans les laboratoires cette réaction pour la purification du chlorure de manganèse qui constitue le résidu des préparations de chlore.

On verra, dans la seconde partie de ce travail, que l'étude plus approfondie des réactions relatives à ces sulfures met en relief des faits d'équilibres très intéressants.

28. — Action des acides sur les sels insolubles. — Un grand nombre des doubles décompositions qui précèdent s'expliquent indifféremment par la théorie thermique ou par la théorie de Berthollet. Mais cette dernière est mise en défaut par un certain nombre de déplacements où l'on voit des acides attaquer des sels insolubles pour les transformer en d'autres sels insolubles.

Par exemple, l'acide bromhydrique dissous change le chlorure d'argent en bromure avec formation d'acide chlorhydrique. A son tour le bromure se change en iodure, au contact de l'acide iodhydrique concentré. Les mêmes réactions se produisent quand sur le sel chauffé on dirige un courant d'acide gazeux. C'est que ces différentes réactions sont exothermiques. Soit d'abord la première :

$$\underset{\text{Gaz}}{HBr} + AgCl = AgBr + \underset{\text{Gaz}}{HCl}$$

la chaleur de formation des quatre corps étant :

[H, Br liquide] =	9c,5	[H, Cl gaz] =	22c
[Ag, Cl gaz] =	29 ,2	[Ag, Br liq.] =	23 ,7
	38c,7		45c,7

(1) Du moins en solution chlorhydrique.

on voit que le deuxième système dégage lors de sa formation plus de chaleur que le premier. Il doit donc se former de préférence.

On a de même pour la réaction :

$$HI\ gaz + Ag\ Br\ précipité = AgI + HBr\ gaz + 6^c,3$$

L'état dissous se prêterait aux mêmes conclusions.

On peut citer aussi la transformation du chlorure de plomb en iodure sous l'influence de l'acide iodhydrique.

La réaction

$$PbCl^2 + 2HI = PbI^2 + 2HCl$$

se produit spontanément soit avec l'acide aqueux soit avec un courant de gaz ; elle dégage dans ce dernier cas $13^c,2$.

En résumé, l'action des acides sur les sels ne paraît dépendre ni de la solubilité ni de la volatilité des corps réagissants ou qui peuvent prendre naissance. Mais un acide en chasse un autre de sa combinaison avec la base chaque fois que, dans les conditions de l'expérience il dégage plus de chaleur en s'unissant avec elle. Nous allons arriver aux mêmes conclusions en étudiant les réactions mutuelles entre bases et sels.

Action des bases sur les sels

29. — Les réactions des bases sur les sels, dans le cas d'un déplacement complet, peuvent, d'après Berthollet, se diviser en trois cas analogues à ceux qui sont relatifs aux acides. Je vais examiner quelques déplacements de cet ordre et montrer qu'ils rentrent dans le cas général.

1er cas. — Une base décompose entièrement un sel quand ce dernier contient une base insoluble ou peu soluble.

Action de la potasse sur les dissolutions salines. — Lorsqu'on étudie au calorimètre l'action de la potasse ou de la soude sur les dissolutions métalliques, on observe toujours un dégagement de chaleur. La précipitation des oxydes métalliques est donc un phénomène exothermique qui doit s'accomplir; il s'accomplit, en effet, dès que l'on met en présence les liquides réagissants. Les quantités de chaleur ainsi

mises en jeu ne sont pas très considérables. Par exemple, la réaction

$$MnCl^2 \text{ diss.} + 2KOH \text{ diss.} = MnO^2H^2 \text{ pptè} + 2KCl \text{ diss.}$$
4 litres. 4 litres.

ne dégage que 3c,8. Ce chiffre se confond avec celui qu'on calcule en partant des chaleurs de neutralisation.

On a, en effet :

$$[2KOH \text{ diss.} ; 2HCl \text{ diss.}] = 27^c,4$$
2 litres. 2 litres.
$$[MnO^2H^2 \text{ pptè} ; 2KCl \text{ diss.}] = 23,6$$

La différence de ces deux nombres 27,4 — 23,6 = 3,8.

La chaleur dégagée est plus considérable si l'on calcule les réactions entre corps solides, comme il est convenable de le faire. Considérons, par exemple, les chlorures métalliques, dans leurs réactions sur la potasse solide.

La réaction

$$MCl + KOH = MOH + KCl$$

dégage une quantité de chaleur qu'on peut calculer en prenant la chaleur de formation à partir des éléments ; on aura pour Q, en se bornant aux métaux diatomiques :

$$Q = [M,O^2,H^2] + [K^2,Cl^2] - [K^2,O^2,H^2] - [M^2,Cl^2].$$

On calcule ainsi en prenant les nombres donnés par M. Thomsen, le tableau suivant :

Nature du sel.	Nombre de calories.
$Ba\ Cl^2$	25
$Sr\ Cl^2$	34,83
$Ca\ Cl^2$	49,89
$Mg\ Cl^2$	71,49
$Mn\ Cl^2$	56,02
$Ni\ Cl^2$	59,55
$Co\ Cl^2$	60,46
$Zn\ Cl^2$	58,71
$Cd\ Cl^2$	45,68
$Fe\ Cl^2$	59,47
$Cu\ Cl^2$	58,63

30. — Voici maintenant un fait très décisif en faveur de la théorie thermique. On sait que le cyanure de mercure, par suite d'une exception bien remarquable, n'est pas précipité par les dissolutions alcalines, ce qui est en opposition formelle avec les lois de Berthollet. Quelle est la raison

de ce fait ? C'est que la réaction dont il s'agit serait endothermique, et ne peut par conséquent pas s'établir. Montrons d'abord qu'avec le sublimé corrosif par exemple, il doit y avoir précipitation. Soit la réaction :

$$HgCl^2 + Na^2O = HgO + 2NaCl.$$

La quantité de chaleur dégagée Q est donnée par l'égalité :

$$Q = [Hg,O] + [Na^2,Cl^2] - [Hg,Cl^2] - [Na^2O].$$

c'est-à-dire

$$Q = 30,67 + 195,38 - 63,16 - 99,76 = 63^c,13$$

en se basant sur les chiffres de M. Thomsen (1).

On voit que la réaction est exothermique, aussi peut elle s'effectuer à la manière ordinaire. Il en est autrement pour le cyanure. Soit la réaction :

$$2KOH + HgCy^2 = HgO + H^2O + 2KCy$$

s'effectuant entre corps dissous. On a pour la chaleur dégagée :

$$Q = [2KOH \text{ diss.} ; 2HCy \text{ diss.}] - [HgO \text{ précipité} ; 2HCy \text{ diss.}] = 6 - 31 = -25^c$$

c'est-à-dire une quantité négative. En conséquence ce déplacement ne peut avoir lieu : bien au contraire c'est l'inverse qui devra se produire. C'est en effet ce qui arrive : on sait que l'oxyde de mercure, même la variété rouge, se dissout à froid dans le cyanure de potassium avec mise en liberté de potasse caustique. Si on fait cette expérience dans le calorimètre on trouve qu'il se dégage 25^c conformément aux prévisions théoriques.

Ainsi la considération de la chaleur dégagée non seulement rend compte de l'action générale des alcalis sur les sels métalliques, mais elle explique en outre une anomalie signalée depuis longtemps, et restée sans explication jusqu'aujourd'hui.

---

(1) Il résulte des nouvelles déterminations de Nernst (Zeitschrift für physikaliche chemie, 1888 heft 1) que toutes les chaleurs de formation, à partir des éléments, des combinaisons du mercure doivent être diminuées de 10 calories environ. On aurait ainsi

$$[Hg,O] = 20^c,7 \text{ et } [Hg,Cl^2] = 53^c,2$$

M. Thomsen en reprenant ses propres expériences a pu en éliminer une cause d'erreur et est arrivé à des chiffres très rapprochés de ceux de Nernst : ainsi pour $[Hg,Cl^2]$ la nouvelle valeur serait $54^c,49$. Il est évident que ces corrections ne modifient en rien les prévisions relatives aux sels de mercure.

31. — 2e cas. — Une base fixe décompose complètement un sel dont la base est volatile.

On donne généralement comme exemple l'action des alcalis sur les sels ammoniacaux. Or M. Berthelot a fait voir que ce déplacement se fait déjà en solution étendue, l'ammoniaque restant dissoute ; dès lors la volatilité de l'ammoniaque ne peut plus être invoquée.

Il a montré que la réaction :

$$AzH^4Cl \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} = AzH^3 \text{ diss} + NaCl \text{ diss.} + H^2O$$

dégage à 23°,5, 1c,07, alors que la différence des chaleurs de neutralisation à cette température est de 1c,12. Il y a donc déplacement complet. Si donc on chauffe et que l'ammoniaque se dégage, c'est parce qu'elle vient d'être mise en liberté, et non parce que son *expansibilité* propre détermine la réaction.

La décomposition des sels ammoniacaux par la chaux vive mérite de nous arrêter quelque peu. Ce déplacement calculé pour les sels solides avec dégagement de gaz ammoniac absorberait de la chaleur, et dès lors semblerait ne pas devoir se produire. Mais cette absorption peut être attribuée à la volatilisation du gaz, dont l'état n'est pas comparable à celui des corps solides du premier membre de la réaction. D'ailleurs la réaction est en réalité plus compliquée. Le sel ammoniac soumis à l'action de la chaleur se dissocie partiellement. Dès lors la chaleur agit en réalité, non pas sur le sel ammoniacal, mais sur l'acide chlorhydrique engendré par la dissociation, et cette réaction est exothermique. Cette petite dose d'acide ayant disparu, une nouvelle quantité de sel ammoniac se dissocie, et l'acide ainsi mis en liberté est encore neutralisé aussitôt par la chaux, la réaction se continuant ainsi jusqu'à épuisement. De telle sorte que la chaleur absorbée correspond en réalité à la dissociation du sel ammoniac, dissociation provoquée par l'élévation de la température. Ce n'est pas tout. On sait que lors de la préparation du gaz ammoniac, la réaction ne s'effectue complètement qu'à une température très élevée. C'est qu'à une température modérée une partie du gaz ammoniac s'unit au chlorure de calcium produit. Pour détruire cette combinaison, il faut chauffer jusqu'à ce que sa tension de dissociation soit suffisante. Tout s'explique ainsi par la production des corps qui dégagent le plus de chaleur et par la dissociation (1).

---

(1) Berthelot, Annales Ch. et Ph. (1886) 6e série, tome IX. page 284. Isambert, Comptes rendus (1883), tome C, page 859.

32. — Des expériences ont été faites par M. Menschutkin, sur les déplacements réciproques des bases (1).

Si on jette les yeux sur le tableau des chaleurs de neutralisation des bases par l'acide chlorhydrique :

		Calories.
Potasse	KOH	13,7
Soude	NaOH	13,7
Baryte	$\frac{1}{2}BaO^2H^2$	13,8
Ammoniaque	AzH^3	12,3
Triéthylamine	$Az(C^2H^5)^3$	8,7
Aniline	$AzH^2(C^6H^5)$	7,4

on voit que l'aniline est représentée par les chiffres les plus faibles. Les cinq premières bases doivent donc chasser la phénylamine de ses sels à l'état dissous. C'est ce que M. Menschutkin a vérifié en se servant comme réactif de phtaléine du phénol. Cette double décomposition est totale. On pourrait objecter que si l'on opère en liqueur aqueuse, cela n'a rien d'étonnant, l'aniline étant insoluble dans l'eau, et ayant dès lors une tendance à se séparer du système. Mais M. Menschutkin a montré que dans des liqueurs alcooliques tout se passait de la même manière.

Le savant russe a aussi fait réagir 1 mol. des bases citées plus haut sur 1 mol. d'un sel d'aniline additionnée de 1, 2, 3, mol. d'aniline en excès. Dans ces conditions encore le déplacement s'est fait complètement tandis que d'après la théorie de Berthollet, la potasse et les autres bases n'auraient dû décomposer que la moitié, le quart, le sixième du sel d'aniline.

L'ammoniaque, dont la chaleur de neutralisation n'est que de 12,3 doit être déplacée par toutes les bases qui la précèdent dans la série. En effet, la baryte en dissolution alcoolique, décompose entièrement le bromure d'ammonium dissous dans l'alcool absolu, le système restant d'ailleurs homogène. L'azotate d'ammoniaque se comporte différemment; si le mélange final à un titre centésimal de 95° d'alcool, la décomposition est encore complète. Mais si on ajoute des doses croissantes d'eau, le déplacement n'est plus que partiel et est alors réglé par les lois des systèmes hétérogènes, les deux azotates étant insolubles dans l'alcool concentré (2).

---

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 26 février 1883.
(2) Voir plus loin. Equilibres chimiques.

33. — 3e cas. — Une base décompose un sel, quand elle peut former avec l'acide de ce sel un sel insoluble.

La baryte mise en contact avec des sulfates métalliques donne aussitôt un précipité de sulfate de barynm. C'est que la formation thermique de ce sel l'emporte sur celle des autres sulfates métalliques. Considérons les corps dissous ; on a pour Q la valeur :

$$Q = [SO^4H^2 \text{ diss. } ; BaH^2O^2 \text{ diss.}] - [SO^4H^2 \text{ diss } ; XH^2O^2 \text{ diss.}]$$

X étant un métal diatomique. Le premier terme étant toujours plus grand que le second, Q est positif.

On a en effet :

Pour	$X = K^2$	$Q = 36{,}8 - 31{,}4 = 5{,}4$
»	$X = Na^2$	$Q = 36{,}8 - 31{,}7 = 5{,}1$
»	$X = Ca$	$Q = 36{,}8 - 31{,}2 = 5{,}6$
»	$X = Mn$	$Q = 36{,}8 - 27 = 9{,}8$
»	$X = Cu$	$Q = 36{,}8 - 18{,}4 = 18{,}4$

On arriverait au même résultat en considérant les sels solides.

Action réciproque des Sels.

34. — 1er cas. — Entre deux sels il doit y avoir une double décomposition complète lorsque de l'échange de leurs éléments peut résulter un composé insoluble.

Si l'on calcule les phénomènes thermiques qui correspondent aux doubles décompositions salines, on se trouve conduit comme dans le cas général à examiner successivement l'état solide et l'état dissous des corps réagissants, le système qui prendra naissance devant toujours être celui dont la formation dégage le plus de chaleur. Or les calculs montrent que, envisagées à l'état solide, toutes les doubles décompositions se font avec dégagement de chaleur, quand il se produit un corps insoluble, tandis qu'à l'état dissous, il y a tantôt absorption, tantôt dégagement de chaleur (1).

(1) Par suite de l'inégalité entre la chaleur spécifique de la dissolution et la somme des chaleurs spécifiques des sels et de l'eau.

Ceci montre bien que le principe du travail maximum ne doit être appliqué en toute rigueur qu'à des corps solides ou séparés de l'eau.

Nous allons envisager un certain nombre de ces doubles échanges, considérés pour l'état solide. Soit la réaction :

$$SO^4Na^2 + (AzO^3)^2Ba = SO^4Ba + 2AzO^3Na.$$

Je vais calculer la quantité de chaleur qu'elle dégage en formant deux cycles — partant du même état initial pour aboutir à un même état final.

Etat initial : SO^4H^2, $2AzO^3H$, $2NaOH$, BaH^2O^2 } solides.
Etat initial : SO^4Ba, $2AzO^3Na$, $4H^2O$. }

1er Cycle.

a) $SO^4H^2 + 2NaOH$ dégage $69^c,4$ avec formation de $SO^4Na^2 + 2H^2O$.
b) $2AzO^3H + BaH^2O^2$ » 63 ,4 » $Az^2O^6Ba + 2H^2O$.
c) $SO^4Na^2 + Az^2O^6Ba$ » x » $SO^4Ba + 2AzO^3Na$.

2e Cycle.

a) $SO^4H^2 + BaH^2O^2$ dégage 66^c avec formation de $SO^4Ba + 2H^2O$.
b) $2AzO^3H + 2NaOH$ » 72 ,2 » $2AzO^3Na + 2H^2O$.

On a donc $x + 63,4 + 69,4 = 138,2$ d'où $x = 5^c,5$ (1) et la réaction est exothermique. On voit cependant qu'elle dégage relativement peu de chaleur, la formation des sels qui concourent à la réaction dégageant des quantités de chaleurs très voisines. En remplaçant le nitrate de baryte par l'acétate ou le formiate on aurait les réactions :

$$SO^4Na^2 + (C^2H^3O)^2Ba = SO^4Ba + 2(C^2H^3O^2Na)$$
$$SO^4Na^2 + (CHO)^2Ba = SO^4Ba + 2(CHO^2Na)$$

qui dégagent respectivement $2^c,3$ et $4^c,2$, le calcul se faisant de la même manière au moyen des chiffres donnés par M. Berthelot.

La précipitation du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent produit un effet thermique plus considérable :

$$AzO^3Ag + KCl = AgCl + AzO^3K \text{ dégage } 11^c,2$$
$$AzO^3Ag + KBr = AgBr + AzO^3K \text{ » } 14,3$$
$$AzO^3Ag + KI = AgI + AzO^3K \text{ » } 21,4$$

Celle de l'iodure mercurique :

$$HgCl^2 + 2KI = HgI^2 + 2KCl \text{ dégage } 18^c,2.$$

Je ne crois pas utile de multiplier ces exemples qui montrent que la

---

(1) $5^c,74$ avec les chiffres de M. Thomsen.

théorie thermique, dans ce cas particulier, marche d'accord avec les lois de Berthollet.

35. — 2e cas. — Entre deux sels, il doit se produire une double décomposition complète par voie sèche, quand de l'échange de leurs éléments il peut résulter un corps volatil.

Le chlorure d'ammonium s'obtient, comme on le sait, en soumettant à la distillation sèche un mélange de sel commun et de sulfate d'ammoniaque :

$$(1) \quad SO^4(AzH^4)^2 + 2NaCl = 2AzH^4Cl + SO^4Na^2.$$

Cette réaction est exothermique, mais ne dégage que peu de chaleur soit $3^c,2$. De la même manière on obtient du bicarbonate d'ammoniaque en chauffant du sel ammoniac avec du bicarbonate de soude :

$$(2) \quad CO^3NaH + 2AzH^4Cl = CO^3(AzH^4)H + 2NaCl$$

le calcul montre que cette réaction *absorbe* de la chaleur, soit $1^c,8$. Il est donc difficile de s'expliquer que toutes deux se produisent directement, l'une étant exothermique, l'autre endothermique.

Pour se rendre compte de ce fait, il faut se rappeler que les sels ammoniacaux sont partiellement dissociés par la chaleur. Dès lors, dans la réaction (1) par exemple, le chlorure de sodium réagit non seulement sur le sulfate d'ammoniaque, mais sur ses produits de décomposition :

$$SO^4H^2 + 2AzH^3.$$

Quelque petite que soit la fraction d'acide sulfurique ainsi mise en liberté, elle réagit aussitôt sur le chlorure de sodium et, en vertu de sa supériorité thermique, en chasse l'acide chlorhydrique qui s'unit aussitôt avec une dose correspondante de gaz ammoniac. Dès lors, la réaction est régie par la loi des équilibres. En effet, l'équilibre étant ainsi troublé entre les doses primitives de sulfate d'ammonium, d'acide sulfurique et d'ammoniaque, la dissociation produit une nouvelle quantité de ces deux derniers corps, qui se changent aussitôt en sulfate de soude et sel ammoniac, et la réaction se poursuit ainsi jusqu'à épuisement complet. La réaction (2) s'explique par un mécanisme tout pareil.

Ce sont donc les lois de la dissociation qui règlent en définitive ces échanges salins à hautes températures. Ces phénomènes particuliers de dissociation des sels ammoniacaux sont trop connus pour que j'y insiste davantage. S'il est douteux, par exemple, que 1 mol. de sel ammoniac soit entièrement séparée à chaud en 1 mol. d'ammoniaque et 1 mol. d'acide

chlorhydrique, du moins est-il certain que cette dissociation existe, et dès lors tout s'explique aisément.

---

36. — Les doubles échanges qu'on vient d'étudier, sont relatifs aux cas où il peut s'éliminer du système un composé insoluble ou volatil. Or, les cas sont nombreux où, en dehors de ces deux conditions, il peut se produire une double décomposition.

Prenons d'abord l'*action des sels solubles sur les sels insolubles.*

Le chlorure et le bromure d'argent, au contact de l'iodure de potassium dissous, se changent peu à peu en iodure d'argent avec mise en liberté de chlorure ou de bromure de potassium. Ces réactions peuvent être prévues, puisqu'elles sont exothermiques, tous corps supposés solides. On a en effet :

[KI, AgCl] dégage 10^c,1 avec formation de KCl + AgI précipité
[KBr, AgCl] » 3 ,1 » KCl + AgBr »

La comparaison entre corps dissous donne aussi un dégagement de chaleur.

[KI diss. ; AgCl précipité] = 12^c avec formation de KCl diss. + AgI précipité.
[KI » AgBr »] = 6 ,9 » KBr » + AgI »

Il en est de même pour la réaction :

[KBr diss. ; AgCl précipité] = 5^c avec formation de KCl diss. + AgBr précipité.

37. — Voici maintenant des doubles échanges complets s'effectuant entre *sels dissous, avec formation de deux nouveaux sels solubles.*

Une remarque est nécessaire ici. De pareilles réactions, lorsqu'on les étudie directement dans le calorimètre, se produisent tantôt avec dégagement tantôt avec absorption de chaleur, suivant la nature des corps réagissants.

Dans l'un et l'autre cas, pour décider si le double échange est complet, il suffit de comparer entre elles les quatre chaleurs de neutralisation. Ainsi quand on mélange en proportions équivalentes du cyanure de potassium et du bichlorure de mercure, il se dégage beaucoup de chaleur. L'expérience donne

$$[2KCy \text{ diss.} ; HgCl^2 \text{ diss.}] = 33^c,4.$$

Or cette quantité de chaleur est précisément celle qui doit se dégager lors de la réaction :

$$2KCy + HgCl^2 = HgCy^2 + 2KCl$$

supposée totale et qui s'obtient en écrivant toujours en vertu du deuxième principe de la thermochimie :

$$Q = [\underset{\text{préc.}}{HgO};\ \underset{\text{diss.}}{2HCy}] + [\underset{\text{diss.}}{2KOH};\ \underset{\text{diss.}}{2HCl}] - [\underset{\text{préc.}}{HgO};\ \underset{\text{diss.}}{2HCl}] - [\underset{\text{diss.}}{2KOH};\ \underset{\text{diss.}}{2HCy}]$$

ou bien

$$Q = 2(15,8 + 13,7 - 3 - 9,45)$$

On est donc autorisé à en conclure à un déplacement total.

Même conclusion pour un mélange équivalent de carbonate de potasse et de sulfate d'ammoniaque ; mais ici il y a de la chaleur absorbée. On trouve :

$$[CO^3K^2 \text{ diss. } 4 \text{ litres} ; SO^4(AzH^4)^2\ 4 \text{ litres}] \text{ absorbe } -6^c,36$$

tandis que la quantité théorique, ou

$$Q = 2(15,7 + 5,73 - 10,1 - 14,5)$$

égale — 6^c;34. Il y a donc transformation intégrale suivant l'équation :

$$CO^3K^2 + SO^4(AzH^4)^2 = CO^3(AzH^4)^2 + SO^4K^2.$$

38. — On connaît aussi un certain nombre *d'actions électives* qui s'expliquent fort bien, par la tendance que manifeste le système à se transformer dans un nouveau système dont la formation dégage plus de chaleur (1).

Quand on précipite par l'azotate d'argent un mélange à équivalents égaux de chlorure et bromure de potassium, il semble, si la réaction était gouvernée par une simple action de masse, qu'il doive se précipiter 1/2 mol. d'AgCl et 1/2 mol. d'AgBr. Il n'en est pas ainsi, et le bromure de potassium est précipité d'abord tout entier.

C'est ce que montrent les expériences suivantes.

La réaction :

$$[AzO^3Ag\ (1 \text{ mol.} = 8 \text{ litres}) ; KCl\ (1 \text{ mol.} = 2 \text{ litres}) ; KBr\ (1 \text{ mol.} = 2 \text{ litres})]$$

dégage à 11° + 20 calories, quantité de chaleur presque égale à celle qui se dégagerait si le bromure était seul.

En effet la réaction :

$$AzO^3Ag + KBr = AzO^3K + AgBr.$$

(1) Berthelot, Annales de Ph. et de Ch. (1883) 5e série tome 29.

tous corps diss. et à la température de 18°, dégagerait 20c,5 différence des chaleurs de neutralisation.

$$Q = (25{,}6 + 13{,}8) - (13{,}7 + 5{,}2) = 20^c{,}5$$

tandis que

$$AzO^3Ag + KCl = AgCl + AzO^3K$$

ne dégage que 15c,9 dans les mêmes circonstances.

La réaction prépondérante est donc celle qui dégage le plus de chaleur conformément au troisième principe de la thermochimie.

L'iodure et le bromure de potassium mélangés se comportent avec l'azotate d'argent de la même manière. L'iodure se précipite d'abord à peu près seul. Voici les chiffres, la réaction :

$$[AzO^3Ag\ (1\ mol. = 8\ litres)\ ;\ KBr\ (1\ mol. = 2\ litres)\ ;\ KI\ (1\ mol. = 2\ litres)]$$

dégage à 11° 26c, 4, c'est-à-dire la même quantité de chaleur que la réaction :

$$AzO^3Ag + KI = AgI + AzO^3K$$

laquelle donnerait 26c,9. Au contraire la précipitation du bromure :

$$AzO^3Ag + KBr = AgBr + AzO^3K$$

ne dégage que 20c,5 ainsi qu'on l'a vu plus haut.

39. — Enfin l'intervention de certains *sels doubles* mérite d'être prise en considération.

Lorsqu'on mélange du cyanure de potassium et du sublimé corrosif il n'y a d'abord qu'un double échange ainsi qu'on l'a vu plus haut, la réaction :

$$HgCl^2 + 2KCy = HgCy^2 + 2KCl$$

dégageant tous corps diss. 33c, 8. Mais ce n'est pas tout : il existe un cyanure double de mercure et de potassium, stable dans sa dissolution ; car si on ajoute aux produits de la réaction ci-dessus deux nouvelles molécules de cyanure de potassium, on obtient un dégagement supplémentaire de 12c,8.

Le même effet, ou a peu près, se produit en traitant par la même quantité de cyanure de potassium du cyanure de mercure pur :

$$[HgCy^2\ diss.\ ;\ 2KCy\ diss.] = 12^c{,}4$$

Ce qui achève de définir nettement le sel double c'est que sa chaleur de formation calculée avec les éléments solides :

$$[HgCy^2\ solide,\ 2KCy\ solide] = 16^c{,}2$$

dépasse de beaucoup celle qu'on obtient avec la plupart des autres sels doubles.

40. — Doubles décompositions organiques. — Il me reste à montrer quelques déplacements non limités, entre molécules organiques.

Disons tout de suite qu'ils suivent les mêmes lois que les réactions précédemment exposées. Ces diverses réactions ne sont généralement pas effectuables dans le calorimètre, mais on peut en calculer à l'avance l'effet thermique en se basant sur la chaleur de combustion (1).

Or, toutes les doubles décompositions étudiées jusqu'ici se font avec dégagement de chaleur, si l'on considère les corps purs, indépendamment de tout dissolvant.

Je vais en donner des exemples, empruntés à M. Berthelot :

Préparation des anhydrides acides. — On obtient les anhydrides acides, en traitant par exemple les chlorures acides par les sels de soude des acides correspondants.

$$(C^nH^{2n-1}O)Cl + \begin{matrix} C^nH^{2n-1}O \\ Na \end{matrix}\Big\rangle O = NaCl + \begin{matrix} C^nH^{2n-1}O \\ C^nH^{2n-1}O \end{matrix}\Big\rangle O$$

Appliquons cette réaction à l'anhydride acétique, et calculons la chaleur dégagée ou absorbée, lors de la mise en liberté de l'anhydride liquide.

$$C^2H^3OCl \text{ liquide} + \begin{matrix} C^2H^3O \\ Na \end{matrix}\Big\rangle O \text{ solide} = NaCl \text{ solide} + \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\Big\rangle O \text{ liquide}$$

Comme on connaît la chaleur de formation, à partir des éléments, de tous les corps dont il s'agit il suffit d'écrire :

$$Q = [Na,Cl] + [C^4,H^6,O^3] - [C^2,H^3,O^2,Na] - [C^2,H^3,O,Cl]$$

Ou bien,

$$Q = 97,3 + 150 - 168,6 - 63,5$$

d'où Q = 15^{c}2. La réaction est donc exothermique, aussi commence-t-elle à froid et même avec une certaine vivacité. Si l'anhydride acétique se dégageait à l'état gazeux on n'aurait plus que 8^{c}4.

41. — On sait que les hydracides concentrés attaquent l'anhydride acétique conformément à l'équation :

$$\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\Big\rangle O + HX = (C^2H^3O)X + \begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\Big\rangle O$$

---

(1) Chaleur dégagée quand une molécule organique se résout par oxydation en eau et acide carbonique :

$$\underset{\text{ac. acétique}}{C^2H^4O^2} + O^4 = 2CO^2 + 2H^2O$$

11. — Calculons l'effet thermique, en ayant soin de définir l'état des corps réagissants et de ceux issus de la réaction.

$$(C^2H^3O)^2O \text{ liquide} + HCl \text{ gaz} = (C^2H^3O)Cl \text{ liquide} + C^2H^4O^2 \text{ liquide}$$

On a

$$Q = [C^2,H^3,O,Cl] + [C^2,H^4,O^2] - [H,Cl] - [C^4,H^6,O^3] \text{ ou}$$
$$Q = 63{,}5 + 116 - 22 - 150$$
$$\text{d'où : } Q = 7^c{,}5$$

On trouverait $7^c{,}1$ si l'acide acétique et son anhydride étaient pris à l'état gazeux.

12. — Le chlorure d'argent fait la double décomposition avec les bromures et les iodures acides en donnant un chlorure acide suivant l'équation.

$$(C^2H^3O)I + AgCl = AgI + (C^2H^3O)Cl.$$

Cette réaction est encore exothermique.

On a en effet :

$$Q = (AgI) + (C^2,H^3,O,Cl) - (Ag,Cl) - (C^2H,^3,O,I)$$

Les deux dérivés halogénés étant pris à l'état liquide il vient :

$$Q = 14{,}3 + 63{,}5 - 29{,}2 - 39 = 9^c{,}6 \quad (1)$$

En remplaçant l'iodure d'acétyle par le bromure il se dégagerait $4^c{,}4$ (2)

13. — On prépare beaucoup d'éthers composés en faisant réagir un éther simple sur le sel d'argent de l'acide qu'on veut éthérifier. Telle est la réaction :

$$(C^2H^5)I + \begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix} \Big\rangle O = AgI + \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\rangle O$$

relative à la préparation de l'éther acétique.

Elle dégage :

$$Q = [Ag,I] + [C^4,H^8,O^3] - [C^2,H^3,O^2,Ag] - [C^2,H^5,I] \; (3)$$
$$= 14{,}3 + 124 - 96{,}4 + 1{,}7 = 40^c{,}6.$$

L'expérience a appris que l'acétate d'argent réagit beaucoup plus facilement et à une température plus basse que les autres acétates métalli-

(1) Etat définitif des deux sels d'argent.

(2) Brome gazeux.

(3) L'iodure d'éthyle est formé avec absorption de chaleur, à partir des éléments.

ques ; aussi quoique d'un emploi plus dispendieux est-il beaucoup plus usité. C'est qu'en effet, c'est lui qui dégage le plus de chaleur. J'ai calculé les chiffres pour quelques autres sels.

	Chaleur dégagée.
Acétate d'argent.	40,6
» de plomb	31,5
» de potassium.	28,4
» d'ammonium.	24,2
» de sodium	22,7
» de calcium.	10,5

Pour les autres oxydes métalliques les données manquent.

44. — Enfin on prépare encore des éthers en distillant de l'éthylsulfate de soude avec le sel de soude de l'acide à éthérifier.

Par exemple pour l'éther acétique on a :

$$SO^2\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix} + \begin{matrix}C^2H^3O\diagdown \\ Na\diagup\end{matrix} O = SO^2\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown ONa\end{matrix} + \begin{matrix}C^2H^3O\diagdown \\ C^2H^5\diagup\end{matrix} O$$

réaction qui dégage $9^c,5$.

Ainsi toutes ces réactions, dont chacune peut servir de type pour une multitude d'autres, sont exothermiques et confirment les principes établis précédemment.

RÉACTIONS LIMITÉES & ÉQUILIBRES CHIMIQUES

---

45. — On dit qu'une réaction est *limitée* ou *partielle* lorsqu'elle s'accomplit seulement sur une certaine fraction de la masse réagissante, au lieu de continuer jusqu'à épuisement complet des corps mis en présence. Tantôt l'action chimique est arrêtée par une tendance vers la réaction inverse (équilibre simple), d'autrefois le progrès même de la réaction principale donne naissance à des actions secondaires qui se superposent à la réaction principale, (équilibre complexe). L'exemple le plus frappant de ces réactions limitées est fourni par l'éthérification.

Lorsqu'on fait réagir dans un tube scellé 1 mol. d'acide acétique et 1 mol. d'alcool à la température de 100° environ, la réaction se poursuit jusqu'à ce que les deux tiers de l'acide soient éthérifiés. Au dela de cette limite, quelle que soit la durée de la chauffe, aucune modification ne se produit plus dans le système. Réciproquement 1 mol. d'éther acétique étant chauffée dans les mêmes conditions avec une molécule d'eau, le tiers seulement du mélange reproduit de l'alcool et de l'acide acétique. Dans les deux cas, il se produit donc à un moment donné un équilibre entre les deux réactions inverses.

acide + alcool = éther + eau.
éther + eau = acide + alcool.

Les faits d'équilibre ne se bornent pas seulement aux doubles décompositions; ils embrassent les phénomènes chimiques dans leur plus grande généralité; combinaison, décomposition, dissociation, transformations allotropiques.

46. — Il ne peut être question d'équilibre que si les produits de la réaction restent en présence des corps primitifs. C'est ce qui a lieu lorsqu'on opère sous pression, et en vase clos quand il s'agit de liquides, ou de substances volatiles ; ou bien lorsqu'on mélange des dissolutions contenant un acide et deux bases, un sel et un acide, etc.

Si on chauffe de la craie en vase clos, il y a dissociation ; une partie de l'acide carbonique se sépare de la chaux, et la réaction continue jus-

qu'à ce que ce gaz ait acquis dans le récipient une tension déterminée pour chaque température ; cette tension représente la limite à laquelle le phénomène est arrêté par une tendance inverse de la chaux à se combiner à l'acide carbonique. Mais si on ouvre le tube, l'acide carbonique s'échappe, et au bout d'un temps suffisamment long, toute la craie sera décomposée.

De même pour la combinaison des alcools et des acides ; dès que les deux tiers de l'acide sont éthérifiés la réaction s'arrête, parce que au-delà de cette limite, toute nouvelle portion d'éther formé serait décomposée par l'eau qui se produit en même temps.

Mais si on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation, en ajoutant de l'acide sulfurique par exemple, l'acide acétique sera complètement éthérifié (préparation des éthers composés).

17. — On a remarqué que beaucoup de réactions limitées demandent un certain temps pour s'accomplir. Mélangé avec de l'acide acétique l'alcool n'atteint à froid sa limite d'éthérification qu'au bout de plusieurs années. La vitesse augmente généralement avec la température. D'aillerus aucune action chimique n'est instantanée, seulement pour beaucoup d'entre elles, le temps est très court.

Les phénomènes d'équilibre, en ce qui concerne les doubles décompositions, ont été étudiés par un grand nombre de chimistes, et à divers points de vue (1). Les lois expérimentales en ont été données par M. Lemoine. Elles sont analogues ou identiques à celles qui régissent la dissociation. En voici l'énoncé.

LOIS DE L'ÉQUILIBRE

18. — Il y a d'abord lieu de faire une distinction entre les *Systèmes homogènes* et les *Systèmes non homogènes*. Un système est *homogène* quand il se compose de liquides ou de gaz qui restent intimement mélangés pendant toute la durée de l'expérience. Il est *hétérogène,* quand dès le début ou par suite du progrès de la réaction, il se compose de liquides et de solides non miscibles entre eux, ou bien de liquides de densité différentes.

Il y a ensuite à distinguer la *limite :* « Lorsque les produits de la réaction sont maintenus en présence les uns des autres, une même limite, un même état d'équilibre arrive à se produire, quelque soit au point de départ l'état chimique du système considéré ».

(1) Lemoine, Equilibres chimiques.

49. — Lois des systèmes homogènes. — 1° La limite de la réaction est définie par une certaine tension des produits gazeux (systèmes gazeux) ou par une certaine proportion des éléments liquides (systèmes liquides). Cette limite est constante pour une température déterminée ;

2° L'excès de l'un des éléments fait varier d'une manière considérable la grandeur de la limite (action de masse), les variations sont continues ;

3° Dans les phénomènes d'éthérification, la limite est presque indépendante de la température ;

4° La pression, dans les systéme gazeux, fait varier la grandeur de la limite, ainsi que la vitesse de la réaction.

50. — Lois des systèmes non homogènes. — 1° Les réactions réciproques sont régies par le principe des surfaces de séparation énoncé pour la première fois par M. BERTHELOT (1). « Toutes les fois qu'un seul et même corps se trouve distribué d'une manière stable, à l'état de mélange ou de combinaison, entre deux portions hétérogènes d'un même système, séparées par une surface définie ; il existe un rapport constant entre les poids de ce corps renfermés dans l'unité de volume de chacune de ces deux portions, de part et d'autre de la surface de séparation. Ce qui caractérise ce rapport, c'est qu'il est indépendant des volumes absolus de chacune des deux portions du système total. Mais il peut varier avec la température, il peut varier aussi avec la concentration ou la condensation, c'est-à-dire avec la quantité absolue du corps contenue dans l'unité de volume ».

2° L'excès de l'un des éléments fait varier d'une manière considérable la grandeur de la limite, et ces variations sont continues.

51. — M. VAN'T HOFF de son côté, a fondé sur la thermodynamique une théorie générale des équilibres (2), qui outre les équilibres chimiques, embrasse aussi la dissociation et les transformations allotropiques. Elle se résume dans la proposition suivante qu'il appelle : *Principe de l'équilibre mobile* :

« Tout équilibre entre deux états différents de la matière, ou entre deux systèmes différents se déplace, par un abaissement de température, du côté de celui des deux états, ou des deux systèmes dont la formation dégage le plus de chaleur ».

D'autres théories mathématiques d'ailleurs, ont été imaginées pour rendre compte des faits d'équilibre.

---

(1) Annales Ch. et Phys. (1872), 4e série, tome XXVI.

(2) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

Dans l'exposé qui va suivre je vais étudier un certain nombre de déplacements limités. Je m'efforcerai de montrer que d'une part ils sont conformes aux lois énoncées par M. Lemoine, et que d'un autre côté ils se rattachent souvent d'une manière intime à l'étude de la dissociation. On trouvera aussi dans l'étude qui va suivre un certain nombre de réactions dont l'étude a été faite au point de vue purement expérimental.

J'étudierai aussi la vitesse de quelques-unes de ces réactions, principalement pour l'éthérification, un des phénomènes dont l'étude a été faite avec le plus grand soin.

52. — On peut pour l'étude expérimentale des doubles décompositions se servir des procédés chimiques ordinaires, toutes les fois qu'on a affaire à des équilibres simples entre deux réactions inverses.

Mais jusqu'ici l'analyse est impuissante à nous éclairer sur l'état d'un système composé d'acide sulfurique et d'azotate de potasse dissous dans l'eau. L'acide sulfurique dosé à l'état de sulfate de baryte, existait-il à l'état libre, dans la liqueur, ou bien à l'état de sulfate neutre, ou de bisulfate ? C'est ce qu'on ne saurait affirmer. De là un grand nombre de méthodes de recherches fondées, soit sur la thermochimie, soit sur d'autres propriétés physiques.

On peut classer ces méthodes de la manière suivante :

1° Méthodes fondées sur l'analyse chimique ;

2° Méthodes thermiques ;

3° Changement de volume après mélange des liquides ;

4° Abaissement du point de congélation des dissolutions ;

5° Propriétés optiques ;

6° Propriétés magnétiques.

Malheureusement. à l'exception des deux premières, et de la quatrième, ces méthodes expérimentales sont d'un usage très restreint, et n'ont pu entrer dans la pratique courante.

Il n'en est pas de même des déterminations thermiques, qui ont jeté le jour le plus complet sur un sujet jusqu'ici très peu connu. M. Berthelot notamment y a consacré de longues années de travail. Quant à la méthode « cryoscopique » de M. Raoult elle est appelée probablement à rendre aussi de grands services aux chimistes. J'entrerai donc dans certains développements en ce qui concerne les méthodes les plus générales, me bornant à exposer plus brièvement les résultats fournis par les autres.

---

53. — Action des sels solubles sur les sels insolubles. — Les expériences les plus anciennes sont celles de DULONG ; elles datent de 1812 (1).

Lorsqu'on fait bouillir 1 mol. de sulfate de baryte avec une dissolution de 1 mol. de carbonate de soude, il y a double échange, mais 1/5 seulement des corps réagissants se transforme suivant l'équation :

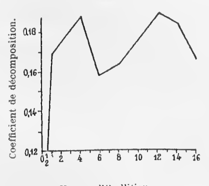
$$SO^4Ba + CO^3Na^2 = SO^4Na^2 + CO^3Ba$$

A partir de cette limite, la double décomposition est arrêtée par la transformation inverse qui devient prépondérante. C'est l'explication de Dulong lui-même ; en effet, dit-il, si on ajoute à l'avance une certaine quantité de sulfate de soude, l'action devient beaucoup plus faible ou même nulle.

Pour chaque sel insoluble il existe une certaine limite : 1/5 pour SO^4Ba, 1/4 pour le système ($CO^3Na^2 + CrO^4Ba$) ce sont là les coefficients de décomposition. Pour décomposer complétement 1 mol. de SO^4Ba, il faut 6 mol. de CO^3Na^2.

54. — M. MALAGUTI a repris ces expériences (2). Les deux sels sont pris à équivalents égaux. La marche de la double décomposition est figurée par une courbe.

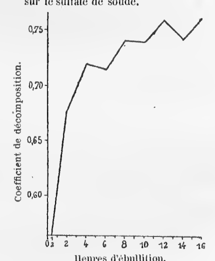
Fig. 1. — Courbe représentant l'action progressive du sulfate de baryte sur le carbonate de soude.



Heures d'ébullition.

Échelles : 2mm,5 pour une heure ; 5 millimètres pour une variation de 0,01 dans le coefficient de décomposition.

Fig. 2. — Courbe représentant l'action progressive du carbonate de baryte sur le sulfate de soude.



Heures d'ébullition.

Échelles : 2mm,5 pour une heure ; 2mm,8 pour une variation de 0,01 dans le coefficient de décomposition.

(1) Annales de chimie et de physique, t. 82, p. 273.

(2) Annales de chimie et de physique, t. 51, 3e série (1857).

On voit (fig. 1) que le coefficient de double échange n'atteint guère que 0.19 pour le système $SO^4Ba + CO^3Na^2$. Du plus il y a des irrégularités ; la courbe, au lieu d'être continue présente plusieurs points de rebroussements, de sorte qu'après 13 heures d'ébullition la double décomposition n'est guère plus avancée qu'au bout de la 4e heure. Pour s'expliquer cette particularité il faut remarquer que le carbonate de baryte produit, en se déposant sur le sulfate de baryte encore non attaqué, le soustrait partiellement à l'action du carbonate de soude : cet effet allant en augmentant il arrive un moment où la réaction est renversée et se fait suivant l'équation :

$$CO^3Ba + SO^4Na^2 = SO^4Ba + CO^3Na^2$$

Delà le premier point de rebroussement. Mais bientôt l'action primitive redevient prépondérante, et ces deux phases se reproduisant périodiquement on obtient finalement une ligne brisée.

La fig. 2 donne une idée de l'action inverse

$$CO^3Ba + SO^4Na^2 = SO^4Ba + CO^3Na^2$$

La limite 0.79 atteinte au bout de 16 heures est à peu près complémentaire de celle que Malaguti a obtenu pour le système $SO^4Ba + CO^3Na^2$, sauf les irrégularités particulières aux systèmes hétérogènes. Enfin les anomalies de la courbe 2 sont moins prononcées, cela s'explique aisément par l'influence prépondérante de la réaction elle-même.

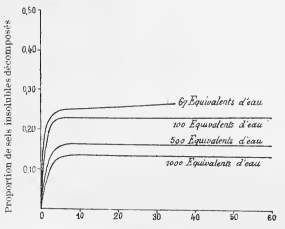
55. — MM. Guldberg et Waage (1) revenant sur ce sujet ont trouvé comme M. Malaguti que le phénomène présente des irrégularités.

En étudiant par contre les systèmes (1 mol. SO^4Ba + 1 mol. CO^3K^2), (1 mol. SO^4K^2 + 1 mol. CO^3Ba), ils sont arrivés à des résultats nouveaux au point de vue du *temps*, des *masses respectives*, de la *température*, et de l'influence des *corps étrangers*.

---

(1) Christiania 1867 ; programme des cours de l'Université : Etudes sur les affinités chimiques ; et Journal für praktische chemie 1879.

Fig. 3. — Courbe représentant la marche de la décomposition de 1 équivalent de sulfate de baryte par 1 équivalent de carbonate de potasse et *n* équivalents d'eau à 100 degrés.



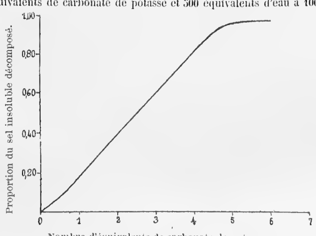
Temps en heures.
Échelles : 1 millimètre pour une heure ; 10 millimètres pour 0,1 de sel insoluble décomposé.

La marche de la réaction est indiquée par une courbe qui, dans les premiers temps, est presque perpendiculaire à l'axe des X, et qui s'infléchit plus tard en lui devenant presque parallèle. La limite est atteinte après un certain nombre d'heures, au bout desquelles la courbe est représentée par une droite parallèle à l'axe des X. Si on augmente la quantité d'eau la limite est abaissée.

Ainsi à 100°, en prenant 67 éq. d'eau la limite égale 0,25, elle descend à 0,22 ; 0,16 ; 0,13 avec 100, 500, 1,000 éq. d'eau (système $SO^4Ba + CO^3K^2$).

Si on augmente la quantité de CO^3K^2, la double décomposition devient plus rapide et tend en même temps à devenir complète (fig. 4.)

Fig. 4. — Courbe représentant la décomposition de 1 équivalent de sulfate de baryte avec *n* équivalents de carbonate de potasse et 500 équivalents d'eau à 100 degrés.



Nombre d'équivalents de carbonate de potasse.
Échelles : 10 millimètres pour chaque équivalent de carbonate de potasse ajouté à 1 équivalent de sulfate de baryte ; 5 millimètres pour 0,1 de sel insoluble décomposé.

De même si on augmente la quantité de SO^4Ba, tout le CO^3K^2 se transforme, mais plus lentement que le sulfate en présence d'un excès de carbonate, parce que l'équilibre est réglé par le principe des surfaces de séparation, le sulfate de baryte, quelle que soit sa quantité absolue, n'agissant qu'à la surface. L'influence de la température sur la limite se fait sentir progressivement. En présence de mêmes quantités d'eau, la limite est :

à 100°	17,5 0/0
18°	3,5
4°	1,9

La température influe aussi sur la vitesse ; l'équilibre n'est atteint à la température ordinaire qu'au bout de quelques jours, il s'établit en quelques heures à l'ébullition.

Enfin sous l'influence des corps étrangers, la limite est tantôt abaissée, tantôt reculée. Dans le système ci-dessus la présence du chlorure de potassium favorise la formation de CO^3Ba.

56. — Pour montrer les difficultés qu'on rencontre dans l'étude des systèmes hétérogènes, je vais citer encore ici quelques **actions électives** spéciales.

Débus en 1853 (1) s'était posé le problème suivant. Étant données de l'eau de chaux et de l'eau de baryte (1 mol. de chaque base) et 1 mol. d'acide carbonique, quelle serait la composition du précipité ? Si l'affinité des deux bases pour l'acide carbonique est la même, on devra trouver 1/2 mol. de CO^3 Ba et 1/2 de CO^3 Ca. De même si on prenait 1 mol. de Ba O et 3 mol. de Ca O, on devrait trouver 3/4 mol. de CO^3Ca et 1/4 mol. CO^3Ba.

En d'autres termes soient Ca, Ba, le nombre de molécules de chaux et de baryte contenues dans le précipité ; CA, BA cette même quantité dans la liqueur, on devra avoir :

$$\frac{Ca}{Ba} = \frac{CA}{BA}$$

C'est la loi de partage de Berthollet. Or, Débus trouve que cette proportion ne se vérifie pas ; il se précipite toujours plus de carbonate de

(1) Debus, Annalen der Chemie und Pharmacie Band. LXXXV, LXXXVI. LXXXVII.

chaux. Pour rétablir la proportion, il faut introduire deux coëfficients donnés par l'expérience, et écrire

$$\frac{K,Ca}{K',Ba} = \frac{CA}{BA}$$

On a donné à ces nombres K et K' le nom de *coëfficients d'affinité.*

Dans ce cas particulier, K est plus grand que K', puisque l'affinité de CO^2 pour la chaux l'emporte sur celle de ce même acide sur la baryte. On comprend toute l'importance de ce coëfficient s'il était démontré qu'il est constant (1).

57. — Des expériences analogues à celles de Débus ont été entreprises autrefois par Bunsen, plus récemment par Chizynski en 1866, par Morris en 1879-82, et enfin par MM. Chroustchoff et Martinoff en 1887 (2). Je ne parlerai ici que du mémoire des deux savants russes qui concluent au rejet du coëfficient d'affinité.

Le partage étudié a été celui du *sulfate de potasse* entre le *chlorure de baryum* et le *chlorure de strontium*. On met en contact molécules égales de ces trois sels, en présence d'une certaine quantité d'eau, puis au bout de quelque temps, on analyse le précipité et la liqueur surnageante.

On trouve que la composition du précipité varie suivant que l'on verse le mélange des chlorures dans la solution du sulfate, ou que l'on fasse l'inverse. Voici l'indication textuelle des détails relatifs à quelques expériences :

58. — Expérience nº 1. — 1 gr. $Sr\,Cl^2$ + 1 gr. 312 de $Ba\,Cl^2$ ont été dissous dans 200cc d'eau. Cette dissolution étant versée dans un verre, on y a ajouté (avec une vitesse de 4cc par minute), une dissolution de 1 gr. 098 (3) de SO^4K^2 dans 100cc d'eau, versée préalablement dans une

---

(1) Les coëfficients d'affinité ont occupé beaucoup de chimistes et notamment MM. Guldberg et Waage qui, en se basant sur ces coëfficients ont établi des formules mathématiques destinées à représenter la marche des doubles décompositions, telles qu'ils l'avaient trouvé dans leur expériences sur les systèmes (CO^3Ba + SO^4K^2), (SO^4Ba + CO^3K^2). M. Ostwald distingue de son côté un *coëfficient d'affinité relative*, et M. Thomsen un *coëfficient d'avidité*, comme on le verra plus loin.

M. Berthelot rejette absolument ces coëfficients qui, d'après lui, ne peuvent se concilier avec l'idée d'un équilibre chimique mobile avec le temps, la température, la masse active, etc.

(2) Annales chimie et physique, 6e série, tome X, page 234.

(3) Ces trois quantités 1 gr. 312, 1 gr., 1 gr. 098 correspondent à 1 molécule de chaque sel.

burette graduée. On a fortement remué le mélange pendant tout le temps de l'écoulement. Le verre contenant primitivement la dissolution de SO^4K^2 ainsi que la burette ont été lavés après coup, ce qui a formé en tout 425^{cc} de liqueur finale.

L'expérience finie, la liqueur resta en repos dix-sept heures (à 17° environ) et fut ensuite décantée. Le précipité, filtré, lavé à l'eau froide d'abord, puis à l'eau chaude, fut analysé par le réactif de Rose (dissolution contenant 10 pour 100 d'un mélange de 1 partie de CO^3K^2 sur 3 parties de K^2SO^4). Le contrôle par l'analyse de la liqueur filtrée, comme dans presque toutes les expériences suivantes, a donné des résultats concordants.

On a trouvé que le précipité initial (le calcul se basant sur la quantité de $Ba SO^4$ trouvée par l'analyse) était composé de :

$$BaSO^4 = 96{,}5\ 0/0$$
$$SrSO^4 = 3{,}5\ \text{»}$$

Expérience n° 2. — Mêmes conditions que dans l'expérience précédente à l'exception de l'ordre du mélange ; on a versé la dissolution de $SrCl^2 + BaCl^2$ dans celle de K^2SO^4 (avec une vitesse de 8^{cc} par minute). Le précipité a été filtré quinze heures après sa formation. — Température moyenne 17° c. — Dans ces expériences, comme dans toutes les suivantes, on a compté la durée du contact entre le précipité et la liqueur à partir du commencement du mélange jusqu'à la fin de la décantation. Le précipité se composait de

$$BaSO^4 = 1{,}063 = 77\ 0/0$$
$$SrSO^4 = 0{,}321 = 23\ \text{»}$$

On voit que lorsque le précipité se produit en présence d'un excès des deux chlorures (expérience 1) on obtient 96,5 0/0 de SO^4Ba ; en faisant l'inverse, il ne s'en produit que 77 0/0.

Ces faits s'expliquent en admettant que l'effet total n'est que la superposition de deux réactions simultanées douées de vitesses différentes. Il y aurait d'abord une répartition toute mécanique du sulfate entre les deux chlorures, selon les chances de rencontre des molécules, puis transformation consécutive du SO^4Sr en SO^4Ba. S'il en est ainsi, on comprend en effet que dans l'expérience n° 1 il doit se former plus de sulfate de baryte, puisque le sulfate de strontiane qui se produit d'abord, se trouve tout de suite en présence d'un excès de chlorure de baryum sur lequel il réagit suivant l'équation :

$$SO^4Sr + BaCl^2 = SO^4Ba + SrCl^2,$$

Pour montrer que cette double décomposition a lieu réellement, MM. Chroustchoff et Martinoff font les expériences suivantes :

Expérience n° 3. — 0,512 SO^4Sr humide, pur, 51 heures après sa précipitation + 0,580 $BaCl^2$ + 200 eau. Contact 139 heures. SO^4Sr transformé en SO^4Ba — 99, 5 0/0.

Expérience n° 4. — 0,549 SO^4Sr séché à 140° + 0,622 $BaCl^2$ + 200 eau. Contact 6 jours. SO^4Sr transformé en SO^4Ba — 92 0/0.

Expérience n° 5. — 0,549 SO^4Sr séché à 140° + 0,622 $BaCl^2$ + 200 eau, vive agitation pendant 17 minutes, contact 42 minutes, SO^4Sr transformé 0,5 0/0.

Expérience n° 6. — 0,476 SO^4Sr nouvellement précipité, humide, + 0,539 $BaCl^2$ + 200 eau. Violente agitation 17 minutes, contact 137 minutes. Quantité transformée 58 0/0.

On voit bien ici l'influence du temps, de l'état de dessication ou d'imbibition du précipité. La transformation

$$SO^4Sr \text{ ppté} + BaCl^2 \text{ diss.} = SO^4Ba \text{ ppté} + SrCl^2 \text{ diss.}$$

se fait d'ailleurs avec dégagement de chaleur (6 calories) comme on s'en est assuré par des expériences directes.

Ce qui se dégage de ces recherches, c'est la nécessité de connaître l'état initial des précipités pour établir des coëfficients d'affinité, ces précipités se montrant sous des états variables avec le temps, la dilution, etc.

59. — Dans cet ordre d'idées, MM. Chroustchoff et Martinoff pensent qu'il faut distinguer deux réactions successives lors de la précipitation simultanée du chlorure et du bromure de potassium par l'azotate d'argent, expériences que j'ai déjà décrites (voir page 38). Le sel d'argent précipiterait d'abord, soit AgCl, soit AgBr, suivant les chances de rencontre des molécules, puis AgCl se trouvant en contact d'un excès de KBr se transformerait aussitôt suivant l'équation :

$$AgCl + KBr = KCl + AgBr$$

avec dégagement de chaleur. Seulement ces réactions se produisent presque simultanément de sorte qu'elles se confondent dans le calorimètre, tandis que la vitesse est beaucoup plus petite dans le système : (SO^4Sr + $BaCl^2$).

60. — M. Malaguti, à l'aide de la méthode des deux dissolvants, a fait des expériences sur les doubles décompositions entre *sels dissous avec formation de deux autres sels solubles* (1). Pour cela il prend par

(1) Malaguti, Ann. de Phys. et de Chimie, 3e série, tom. 38 (1853).

exemple de l'azotate de potasse et de l'acétate de strontiane à équivalents égaux, dissout les deux sels dans le moins d'eau possible, ajoute un excès d'alcool éthéré et laisse déposer quelque temps. Il se fait un précipité qui contient les deux azotates, tandis que les acétates restent dissous. On analyse séparément le précipité et la liqueur. Voici les résultats obtenus pour un certain nombre de couples :

	Sels.	Coëfficient de double échange.
1	$Az^2O^6Pb + 2(C^2H^3O)OK$	0,92
2	$(C^2H^3O^2)Pb + 2AzO^3K$	0,09
3	$SO^4Zn + 2KCl$	0,84
4	$SO^4K^2 + ZnCl^2$	0,47
5	$Az^2O^6Pb + (C^2H^3O)^2BaO^2$	0,77
6	$SO^4Zn + 2NaCl$	0,72
7	$Az^2O^6Sr + 3(C^2H^3O^2K)$	0,67
8	$Az^2O^6Pb + (C^2H^3O)^2SrO^2$	0,66
9	$SO^4Na^2 + 2(C^2H^3O^2K)$	0,62
10	$SO^4Mn + 2KCl$	0,58
11	$SO^4Mg + 2KCl$	0,56
12	$SO^4Mg + 2NaCl$	0,54

On voit d'abord que les couples 1 et 2, 3 et 4 qui représentent les deux doubles décompositions inverses ont des coëfficients complémentaires. Cela est bien conforme à la loi commune à tous les équilibres, en vertu de laquelle on arrive toujours à une même limite, à un même état d'équilibre, quel que soit, au point de départ, l'état du système. Si les 92 centièmes seulement de l'azotate de plomb et de l'acétate de potasse se changent en acétate de plomb et azotate de potassse (couple n° 1), 8 centièmes seront restés tels quels. Le couple 2 donne précisément 9 centièmes comme coëfficient de double échange, de sorte que les deux mélanges contiennent en définitive, après la double décomposition.

92 p. d'acétate de plomb.
92 p. d'azotate de potasse
8 p. d'acétate de potasse
8 p. d'azotate de plomb

Ce qui ressort encore de ces chiffres, c'est que si les deux acides et les deux bases sont de force inégale, le coëfficient de double échange est très grand (couples 1 et 2). Au contraire les couples 10, 11 et 12 composés d'acides forts et de bases fortes montrent que le partage se fait à peu peu près par moitié.

61. — M. Gustavson a examiné l'action des *chlorures et bromures de carbone* sur des *chlorures et bromures de métaux ou de métalloïdes* (1).

---

(1) Gustavson, Ann. de Phys. et Chimie (1874).

Pour cela il fait réagir ces différents corps en vase clos pendant 60 jours à la température de 150° et analyse les produits de la réaction. Il trouve pour chaque système, une certaine limite :

Composition du système.	Limite.
$4BoCl^3 + 3CBr^4$.	0,10
$4 SiCl^4 + 3CBr^4$.	0,12
$4 TiCl^4 + 3CBr^4$.	0,44

On a affaire ici à un équilibre simple, car les couples inverses donnent des nombres complémentaires :

$4BoBr^3 + 3CCl^4$.	0,90
$SiBr^4 + CCl^4$.	0,88
$TiBr^4 + CCl^4$.	0,56

62. — Systèmes éthérés. — Les résultats les plus complets, au point de vue des équilibres entre deux réactions inverses, ont été obtenus à propos de l'action des acides sur les alcools, c'est-à-dire la formation des éthers. Ici l'analyse chimique est d'un usage commode pour suivre les progrès de l'éthérification. Il suffit de mettre en présence des doses d'alcool et d'acide rigoureusement pesées et de doser de temps en temps, après ouverture du tube, l'acide non éthérifié, au moyen d'un titrage alcalimétrique direct. Comme l'éthérification se fait avec une extrême lenteur à froid, on peut admettre, si le refroidissement est rapide, que l'état du système ne se modifie pas depuis l'instant où l'on ouvre le tube jusqu'à celui où l'on procède au titrage.

L'éthérification a été l'objet d'un grand nombre de recherches de la part de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles d'abord, puis de M. Menschutkin. Exposons d'abord les résultats des savants français, les premiers en date (1).

63. — On a d'abord trouvé que pour tout système d'acide et d'alcool, il existe une *limite d'éthérification*. Cette limite, fait remarquable, est à peu près la même pour les différents systèmes composés d'équivalents égaux d'un acide organique et d'un alcool. Elle oscille entre 65 et 70 0/0; cette loi s'étend d'ailleurs aux acides et aux alcools polyatomiques.

La limite d'éthérification est indépendante de la température, ou du moins varie très peu, comme on peut s'en assurer au moyen du tableau suivant, relatif au système : Alcool éthylique, 1 mol. + Ac. acétique. 1 mol.

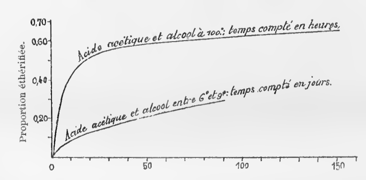
---

(1) Annales t. LXV et LXVI (1862). t. LXVII (1863), t. XIV, 6e série. 1878.

Température.	Temps.	Limite.
A froid	Plusieurs années	65,2
A 100°	Temps très long	65,6
170°	42 heures	66,5
200°	24 »	67,3
220°	28 »	66,5

La *vitesse de la réaction* varie au contraire beaucoup avec la température; cette variation est représentée par le schéma suivant (fig. 5)

Fig. 5. — Courbe représentant la marche progressive de la réaction de l'alcool ordinaire et de l'acide acétique pris à équivalents égaux..



Temps exprimé en jours pour les basses températures et en heures pour la température de 100°.
Échelles : 0mm,5 pour une heure à la température de 6°,9 ; 0mm,5 pour un jour à la température 100° ; 5 millim. pour 0,1 de mélange éthérifié.

On voit qu'à froid et au bout de 95 jours il n'y a encore que 30 0/0 d'acide éthérifié, tandis qu'à 100° la limite est atteinte au bout de 150 heures. D'une manière générale, on voit que l'homogénéité du système n'a ici aucune influence; l'alcool et l'acide sont intimement mélangés, et cependant ils ne réagissent pas instantanément comme le ferait un mélange d'acide sulfurique et de potasse. On voit aussi que la vitesse elle-même varie pendant la durée de l'expérience ; elle se ralentit de plus en plus. M. Berthelot a fait voir que la vitesse à chaque instant est *proportionnelle au produit des masses réagissantes*, de telle sorte qu'elle se ralentit par suite du progrès même de la réaction.

61. — *Influence des masses relatives*. — Un excès quelconque de l'un des quatre composants du système (alcool, acide, eau, éther) modifie la limite ; cette action croît d'abord proportionnellement à l'excès ajouté.

Ainsi en faisant réagir sur un éq. d'acide des quantités croissantes d'alcool, la limite d'éthérification tend de plus en plus vers l'unité :

Nombre de molécules d'alcool pour 1 mol. d'acide.	Limite
1 molécule	66,5
1,50 »	77,9
2 »	82,8
3 »	88,2
4 »	90,2
5,4 »	92
12 »	93,2
19 »	95
500 »	100

De telle sorte qu'en présence d'un très grand excès d'alcool, l'acide s'éthérifie entièrement. La vitesse augmente d'ailleurs proportionnellement. Si pour 1 éq. d'acide on diminue progressivement la quantité d'alcool, la dose d'éther formée tend à devenir proportionnelle à la quantité d'alcool ; en d'autres termes l'alcool s'éthérifie d'autant plus complètement, qu'il se trouve en présence d'une plus grande quantité d'acide.

65. — Réciproquement, si à 1 éq. d'alcool on oppose plus de 1 éq. d'acide, la limite d'éthérification et la vitesse s'accroissent progressivement. Enfin une très petite quantité d'acide s'éthérifie complètement lorsqu'elle est diluée dans une grande masse d'alcool.

Molécules d'acide acétique pour 1 mol. d'alcool.	Fraction de molécule d'acide éthérifié.
1	0,665
0,67	0,774
0,50	0,828
0,36	0,850
0,33	0,888
0,25	0,904
0,18	0,950
0,08	0,975
0,05	1,000

Ainsi comme le dit M. Berthelot l'action est *proportionnelle à la plus petite des masses réagissantes*.

Faisons maintenant réagir l'alcool et l'acide acétique, à équivalents égaux, en présence d'un excès croissant d'eau ; la limite d'éthérification décroîtra proportionnellement.

Eau additionnelle en molécules.	Limite.
0	66,5
1/2	34
1	20
2	12
3	10

Une très petite quantité d'eau, mélangée à un grand excès d'éther décompose une quantité équivalente de cet éther. C'est ce qui explique pourquoi l'éther acétique s'acidifie si rapidement ; la moindre trace d'humidité intervient aussitôt pour mettre de l'acide acétique et de l'alcool en liberté.

Enfin, si on fait réagir 1 éq. d'acide et 1 éq. d'alcool en présence de quantités croissantes d'éther, ajoutées à l'avance, la limite d'éthérification diminue de même que s'il y avait un excès d'eau.

L'emploi d'un dissolvant étranger n'apporte aucune modification dans la marche du phénomène. Du moins il en est ainsi pour l'acéton et l'éther ordinaire mélangés avec de l'alcool et de l'acide acétique.

On a étudié aussi l'influence décomposante de l'eau sur l'éther, c'est-à-dire le système : $C^2H^3O.C^2H^5O + H^2O$. Il se comporte d'une manière réciproque au système d'acide et d'alcool.

66. — M. Menschutkin (1) a fait principalement porter ses recherches sur l'influence de l'isomérie des alcools et des acides, et sur la vitesse initiale.

Par *vitesse initiale*, il désigne la proportion d'éther qui se forme pendant la première heure de chauffe. Il opère sur des systèmes composés de molécules égales d'alcool et d'acide et chauffe en vase clos à 154°. Cette vitesse initiale est une constante aussi utile à connaître que la limite.

En étudiant d'abord l'éthérification de l'acide acétique, M. Menschutkin a découvert des différences notables entre les divers alcools primaires d'une part, secondaires et tertiaires de l'autre.

Voici ce que donnent les alcools mono-atomiques primaires :

Alcools.	Vitesse initiale.	Limite.
Méthylique	55,6	69,6
Ethylique	47	66,6
Propylique	46,9	66,9
Butylique normal .	46,9	67,3
Isobutylique. . . .	44,4	67,4
Octylique	46,6	72,3
Cétylique	»	80,4
Allylique	35,7	59,4
Benzylique	38,6	60,8

On voit que dans la série $C^nH^{2n+2}O$, la limite, à partir du deuxième terme, s'élève progressivement. Cependant il est à noter que les sys-

(1) Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg 1879, et Annales de Chim. et Phys., juillet 1880.

tèmes formés par les alcools octylique et cétylique ne restent pas homogènes à la température où l'on opère, de sorte que les deux limites relatives à ces alcools ne sont pas, en toute rigueur, comparables aux autres. Quant à la vitesse initiale, en dehors de l'alcool méthylique, qui d'ailleurs présente bien d'autres singularités, elle est constante pour les alcools de cette série ; moindre chez ceux des séries isologues.

67. — Les alcools secondaires et tertiaires se distinguent par la lenteur de l'action chimique, ainsi que par une limite moindre.

Alcools secondaires.	Vitesse initiale.	Limite.
Alcool isopropylique	26,5	60,5
Ethyl-méthyl-carbinol	22,6	59,3
Isopropyl-méthyl-carbinol . .	19	59,3
Diéthyl-carbinol.	16,9	58,7
Hexyl-méthyl-carbinol. . . .	21,1	62
Ethyl-vinyl-carbinol.	14,9	52,1
Diallyl-carbinol.	»	50,3
Alcools tertiaires.	**Vitesse initiale.**	**Limite.**
Triméthyl-carbinol	1,4	6,6
Ethyl-diméthyl-carbinol . . .	0,8	2,5
Diéthyl-méthyl-carbinol . . .	1,0	3,8
Propyl-diméthyl-carbinol. . .	2,2	0,8
Isopropyl-diméthyl-carbinol .	0,9	0,8
Allyl-diméthyl-carbinol . . .	3,1	7,3
Allyl-diéthyl-carbinol	»	4,7
Allyl-dipropyl-carbinol . . .	»	0,5
Diallyl-méthyl-carbinol. . . .	»	5,4
Diallyl-propyl-carbinol. . . .	»	3,1

Ainsi la propriété fonctionnelle de ces alcools, si caractéristique pour ceux dont la structure est dite primaire, s'efface graduellement quand on passe aux alcools secondaires et aux alcools tertiaires.

Il est indispensable d'observer que les limites pour ces derniers ne sont pas les limites véritables. A la température où l'on opère, ils se scindent pour la plus grande partie en hydrocarbure et en eau (alcools d'hydratation de Wurtz), et faute de connaître le tant pour cent de cette action secondaire, on ne peut faire subir de correction à ces nombres.

Les phénols présentent des limites et des vitesses initiales très-basses :

	Vitesse initiale.	Limite.
Phénol ordinaire . . .	1,5	8,6
Paracrésol	1,4	9,6
Thymol	0,5	9,5
Naphtol.	»	6,2

Ces limites sont d'ailleurs les vraies, puisqu'il n'y a pas de déshydratation de ces différents phénols.

68. — Dans une nouvelle série d'expériences, M. Menschutkin s'est sur la préoccupé de la nature de l'acide et de l'influence de sa constitution limite et la vitesse initiale (1).

Voici les nombres obtenus pour l'éthérification au moyen de l'alcool isobutylique :

Acides primaires.	Vitesse initiale.	Limite.
Acide formique	61,7	64,2
» acétique	44,4	67,4
» propionique	41,2	68,7
» butylique normal . . .	33,2	69,5
» caproïque » . . .	33,1	69,8
» caprylique » . . .	30,9	70,9
» hydrosorbique	43	70,8
» phénylacétique	48,8	73,9
» phénylpropionique. . .	40,3	72
Acides secondaires (2).		
Acide isobutyrique	29, 3	69,51
» méthyléthylacétique . .	21, 5	73,7
» crotonique	12,12	72,12
» cinnamique.	11, 5	74,6
Acides tertiaires.		
Acides triméthylacétique . . .	8,3	72,6
» diméthyléthylacétique .	3,4	74,1
» heptylique	0,4	70,9
» décylique	0,5	?
» éthylcrotonique	3,0	69,3
» sorbique	8,0	74,7
» benzoïque	8,6	72,6
» paratoluique	6,2	76,5
» cuminique	6,2	75,9

(1) Annales de Ch. et Ph. Mai 1881.

(2) Un acide est dit primaire, secondaire ou tertiaire, suivant que le groupe carboxyle est rattaché à un groupe CH^2, à un groupe CH ou à un carbone libre C.

Acide valérique $C^3H^7 — CH^2 — COOH$ acide primaire

» $C^2H^5 \diagdown$ / $C\,H^3 \diagup$ CH — COOH » secondaire

» $C\,H^3 \diagdown$ / $C\,H^3 —$ / $C\,H^3 \diagup$ C — COOH » tertiaire

Acide benzoïque (CH, CH, CH, CH, CH en noyau) C — COOH tertiaire

A l'inverse de ce qui se passe pour les alcools, la limite ne varie pas beaucoup, malgré la différence de constitution. Quant à la vitesse initiale, elle semble décroître dans la série des acides gras, quand le poids moléculaire s'élève.

De même que pour les alcools, cette vitesse initiale est plus petite dans les acides secondaires et tertiaires, de sorte que cette constante physique peut servir jusqu'à un certain point à fixer la nature d'un alcool et d'un acide.

69. — L'éthérification des *acides minéraux* a été étudiée par M. Villiers (1). Elle donne lieu, en général, à des actions secondaires. Ainsi il se forme constamment de l'éther oxyde, de sorte que le système constitue un équilibre complexe. La limite d'éthérification, pour les acides bromhydrique et iodhydrique croît avec la température, contrairement à ce qui arrive pour les acides organiques. La vitesse s'accroît également : elle varie beaucoup d'un acide à l'autre. L'acide iodhydrique s'éthérifie très vite, l'acide bromhydrique un peu moins rapidement, et cette vitesse dépasse de beaucoup celle des acides organiques. Au contraire, l'acide chlorhydrique ne réagit que très lentement, moins vite que les acides organiques. Avec l'acide sulfurique M. Villiers a constaté deux limites distinctes. En chauffant à 44°, il s'établit d'abord un premier maximum de 59 0/0. Mais au bout de 69 jours, l'expérience n'ayant pas subi d'interruption, on ne trouve plus que 48,7 0/0 d'acide éthérifié — par contre il s'est formé de l'oxyde d'éthyle. Et ce phénomène de *rétrogradation* se poursuit, si bien qu'au bout de 221 jours de chauffe, on atteint une deuxième limite, de 44,5 0/0.

70. — Il me reste à dire quelques mots sur l'éthérification, considérée au point de vue thermique. Les deux réactions :

(1) Acide + Alcool = Eau + Ether
(2) Ether — Eau = Acide + Alcool

étant rigoureusement inverses, si l'une dégage de la chaleur, l'autre doit en absorber autant. Or, il est à remarquer que celle qui s'accomplit directement, absorbe de la chaleur, et par conséquent semble être en opposition avec les principes thermiques. Il y a ici des faits à éclaircir. M. Berthelot pense pouvoir résoudre la difficulté en faisant intervenir des composés secondaires transitoires et, pour préciser, des hydrates d'alcools ou d'éthers. La formation de ces hydrates se faisant avec

---

(1) Annales, Ch. et Phys., septembre 1880.

dégagement de chaleur peut fournir l'énergie qui est nécessaire pour que la réaction s'effectue, les composés de cet ordre étant d'ailleurs dissociés (1).

MÉTHODES OPTIQUES

71.— On doit à M. Gladstone (2) des recherches sur l'action réciproque du *sulfocyanate de potassium* et des *sels ferriques*. Il se produit du sulfocyanate ferrique qui colore la liqueur en rouge intense. Le colorimètre permet d'apprécier l'intensité de la teinte et par suite la quantité du sel ferrique qui est entré en réaction. Les différents sels ferriques ne se décomposent pas au même degré. Si on représente par 100 le coëfficient relatif à l'azotate ferrique, on trouve 89 pour le chlorure, 65 pour le sulfate, 20 pour l'acétate. Aucun de ces sels ne se transforme d'ailleurs complètement en sulfocyanate. Voici ce qui se passe particulièrement pour le nitrate. La quantité de sulfocyanate ferrique augmente progressivement quand on ajoute un excès croissant, soit de sulfocyanate de potasse, soit d'azotate ferrique..

Azotate de fer.	Sulfocyanate de potassium,	Quantité de sel rouge.
1 Eq.	3	88
»	6	127
»	9,6	156
»	12,6	176
»	16,2	195
»	19,2	213
»	28,2	266
»	46,2	318
»	63	356
»	99	419
»	189	508
»	287	560
»	375	587
1 Eq.	3	88
2	»	111
3 »	»	122
4 »	»	131
5 »	»	138
6 »	»	144
10 »	»	161
14 »	»	174

(1) Berthelot. Annales phys. et ch. (1878). Tome XV, page 233 et (1881), tome XXIII, page 91.

(2) Philosophical Transactions (1855). 2e semestre, page 79.

Dans les deux cas, la quantité de sel rouge formé tend vers un maximum.

72. — M. Jellet a utilisé la déviation du plan de polarisation pour étudier le *partage d'un acide entre les deux alcaloïdes différents* (1).

La méthode repose sur ce fait que les sels des alcaloïdes ont généralement un pouvoir rotatoire moléculaire différent de celui des alcaloïdes libres. Faisons dissoudre n molécules d'une base active dans l'unité de volume, le pouvoir rotatoire moléculaire de cette base étant égal à ρ, la rotation sera $n\rho$ pour l'unité de longueur. Ajoutons à cette solution une quantité déterminée d'acide, soit A la rotation observée (ramenée au même volume) ; la fraction x de molécule de base qui sera salifiée sera donnée par l'équation :

$$A = nx\rho + (1 - x)n\rho_1.$$

si ρ_1 ; représente le pouvoir rotatoire moléculaire du sel formé.

Prenons maintenant une solution contenant des quantités n et n_1, de deux bases différentes. Ajoutons-y une certaine quantité m d'acide, une partie de l'acide va neutraliser l'un des alcaloïdes, une autre partie va se porter sur la deuxième base. Soit x la fraction d'acide neutralisée par la première base, $(1 - x)$ sera neutralisé par la deuxième. L'effet total pourra se décomposer de la manière suivante :

$mx\rho$	rotation produite par l'un des sels.				
$(1 - x)m\rho_1$	»	»	le 2[o] sel.		
$(n - xm)\alpha$	»	»	par la fraction de la 1[re] base restée libre.		
$[n_1 - (1 - x) m]\alpha_1$	»	»	»	2[e]	»

On aura donc en appelant A la rotation observée :

$$A = xm\rho + (1 - x)m\rho_1 + (n - xm)\alpha + [n_1 - (1 - x)m]\,\alpha_1$$

équation d'où l'on tire x.

M. Jellett a ainsi trouvé les valeurs suivantes pour l'avidité relative de l'acide chlorhydrique vis-à-vis de divers alcaloïdes :

$$\frac{\text{Codéine}}{\text{Quinine}} = \frac{2,03}{1}\,;\quad \frac{\text{Brucine}}{\text{Codéine}} = \frac{1,58}{1}\,;\quad \frac{\text{Quinine}}{\text{Brucine}} = 0.32.$$

(1) Transactions of the royal irish Academy. Tome XXV, page 371.

APPLICATION DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES A L'ÉTUDE DES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS

73. — M. Wiedemann (1) a fait dans cet ordres d'idées des recherches qui ont amené des résultats intéressants, quant à la constitution des sels ferriques en dissolution. On sait que tous les sels de fer, sans parler de ceux de chrôme, de nickel, de colbat, etc., jouissent du pouvoir magnétique. Le *pouvoir magnétique spécifique* des sels de fer est cependant bien moindre que celui de l'oxyde salin, ou aimant naturel. M. Wiedemann commence par le déterminer numériquement en soumettant une quantité pesée d'un sel de fer dissous, renfermé dans un tube, à l'action attractive d'un électro-aimant. L'attraction du tube contenant le sel est mesurée au moyen d'une balance de torsion, et l'angle de torsion (ramené à ce qu'il serait si le moment magnétique de l'électro-aimant était constant et égal à l'unité) est directement proportionnel au pouvoir magnétique spécifique à mesurer. Or chaque oxyde de fer possède un pouvoir magnétique constant, que l'oxyde soit libre ou combiné, que cette combinaison soit solide ou liquide, halogénée ou oxygénée.

Le sesquioxyde est plus magnétique que le protoxyde. De plus, il existe deux états isomériques de ce sesquioxyde. Dissous à l'état de chlorure ferrique, en présence d'un excès d'acide, l'oxyde Fe^2O^3 présente son pouvoir magnétique maximum. A l'état colloïdal et obtenu par dialyse, son pouvoir n'est plus que 0,16 de sa valeur primitive.

74. — Voici maintenant ce que l'on observe pour les différents sels ferriques. L'acétate ferrique obtenu par double décomposition entre le sulfate ferrique et l'acétate de plomb se comporte, même récent, comme s'il ne contenait que de l'oxyde colloïdal ; résultat qui s'accorde pleinement avec ceux de Graham et de Scheurer-Kestner, et qui a été retrouvé par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Le chlorure est plus stable ; lorsqu'on le dilue, son pouvoir spécifique ne diminue que légèrement, si l'on fait abstraction du changement de concentration. M. Wiedemann en conclut que ce sel n'est presque pas dissocié par l'eau, du moins en solution pas trop étendue.

Soit m le pouvoir magnétique spécifique d'une dissolution de perchlorure de fer, m_0 celui de l'oxyde normal, m_1 celui de l'oxyde pseudo-soluble, la fraction de dissociation sera donnée par l'équation :

$$m = m_0(1 - x) + m_1 x$$

(1) Annalen der Physik und chemie. Poggendorff, tomes CXXVI et CXXXV. Wiedemann, tome V (1878).

x représente la quantité d'oxyde de fer pour 0/0 qui se trouve dissociée ou, ce qui revient au même, transformée en oxyde colloïdal. L'azotate ferrique se dissocie dans une plus faible mesure, par la dilution. Il en est de même du sulfate ; mais ici, la fraction x de dissociation ne paraît pas dépendre de la dilution ; dans toute solution de ce sel, il y aurait d'une manière constante environ 24 à 25 0/0 d'oxyde pseudo-soluble.

75. — Ces résultats étant acquis et la fraction de dissociation étant connue pour ces différents sels de fer et pour chaque degré de dilution, il devient facile de savoir ce qui se passe quand on mêle à un sel de fer une dissolution saline quelconque.

Soit par exemple un mélange à équivalents égaux de perchlorure de fer et d'acétate de soude. Supposons d'abord qu'il n'y ait pas double échange, en ce cas le pouvoir magnétique spécifique ne subira d'autre changement que celui qui provient de la dilution du perchlorure par une égale quantité d'eau. Si, au contraire, la double décomposition est totale, le pouvoir moléculaire sera devenu exactement celui d'une dissolution équivalente d'acétate ferrique, il aura donc diminué considérablement.

C'est précisément ce qui arrive : d'après M. Wiedemann, il faut admettre que tout le perchlorure, ou à peu près, se change en acétate, résultat auquel M. Berthelot était déjà arrivé au moyen de ses expériences thermiques.

Traité par des sulfates, le perchlorure de fer fait la double décomposition. Le coëfficient de décomposition croît d'abord avec la quantité de sulfate, jusqu'à un maximum correspondant à 25 ou 26 0/0 d'oxyde pseudo-soluble, fraction de dissociation qui est précisément celle du sulfate. Le sulfate de manganèse est particulièrement actif à cet égard. Au contraire les azotates alcalins et le chlorate de soude ne modifient pas les propriétés des dissolutions de perchlorure de fer, la dissociation restant à peu près la même.

76. — La méthode si élégante de M. Wiedemann, n'est malheureusement pas susceptible de généralisation : bien que beaucoup d'autres sels métalliques soient doués du pouvoir magnétique, les oxydes qu'ils contiennent n'existent pas sous la forme colloïdale. Envisageons par exemple la réaction :

$$3(SO^4Fe) + (Fe^2Cy^{12})K^6 = (Fe^2Cy^{12})3Fe + 3SO^4K^2$$

une de celles qui ont été étudiées au cours de ces recherches. Soient m, m_1 les pouvoirs moléculaires de l'oxyde FeO et du groupement (Fe^2Cy^{12}) ; d'après ce qui a été exposé plus haut, ces quantités sont constantes quelque soit l'état de combinaison de ces groupements. Le pouvoir

magnétique M de la dissolution est donc égal à $3m + m_1$, et reste invariable, soient que les deux sels fassent double échange, soit qu'ils restent en présence sans réagir l'un sur l'autre.

MÉTHODES FONDÉES SUR LES EXPÉRIENCES THERMIQUES ET SUR LES CHANGEMENTS DE DENSITÉ DES LIQUIDES

77. — Berthollet admettait que lorsqu'il y a conflit entre deux acides et une seule base, chacun des deux acides agit proportionnellement à sa *masse chimique*, c'est-à-dire au produit de son poids par son affinité pour la base. Or l'affinité d'un acide pour une base est d'autant plus grande qu'il sature une plus grande quantité de cette base, elle varie donc en raison inverse de son équivalent. Les acides à poids moléculaires les plus faibles seraient donc les plus puissants, et inversement, ceux à poids moléculaires très élevés auraient l'affinité la plus faible. L'action de chacun des deux acides sur la base serait donc représentée par :

$$P \times \frac{1}{E}$$

P étant son poids et E son équivalent.

Les équivalents respectifs de la soude, de l'acide azotique et de l'acide sulfurique étant 40, 63 et 49, si par exemple on prend :

40	grammes de soude	
24,5	»	d'acide sulfurique.
126	»	d'acide azotique.

l'action de ces deux acides sera représentée par les nombres :

$$\frac{24.5}{49} = 0,5 \; ; \; \frac{126}{63} = 2$$

et le rapport $\frac{0,5}{2} = \frac{1}{4}$ définirait l'état de la liqueur, c'est-à-dire que l'acide azotique prendrait quatre fois plus de soude que l'acide sulfurique.

78. — Telle devrait être la distribution des acides et des bases, si toutefois la cohésion, l'expansibilité, etc., ne venaient pas troubler l'équilibre ainsi produit.

Nous devons rechercher s'il en est réellement ainsi, et si le problème était aussi simple qu'il pouvait le paraître du temps de Berthollet.

MM. Berthelot, Thomsen et Ostwald, chacun de leur côté ont cherché à élucider cette question, et, si leurs résultats diffèrent sur plus d'un point, il est établi que dans tous les cas il y a un partage préalable, mais que les lois de ce partage sont souvent assez complexes.

J'exposerai d'abord les recherches de M. Thomsen (1).

COEFFICIENT D'AVIDITÉ

79. — Les expériences de M. Thomsen sur l'action réciproque des acides et des sels l'ont amené à l'adoption d'un coëfficient nouveau : le *coëfficient d'avidité*, que d'autres ont appelé plus tard *coëfficient d'affinité relative*.

Deux acides étant mis en contact à mol. égales avec 1 mol. de base, on appelle « avidité » de chaque acide la fraction de mol. de base dont il s'empare (2).

L'avidité de l'acide azotique ayant été trouvée supérieure à celle de tous les autres acides, M. Thomsen l'a prise pour unité, et a formé un tableau qui peut servir à calculer d'avance la distribution relative entre l'acide azotique et tout autre acide.

Le point de départ de cette théorie réside dans l'action de l'acide azotique sur le sulfate de soude, et l'action réciproque de l'acide sulfurique sur le nitrate alcalin. Quant on mélange l'un de ces deux acides avec la solution du sel formé par l'autre, il y a toujours un effet thermique appréciable. Pour le couple $SO^4H^2 + 2AzO^3Na$, il y a dégagement de chaleur, tandis que le mélange $2AzO^3H + SO^4Na^2$ en absorbe.

80. — Je vais d'abord, avec M. Thomsen, étudier l'action de l'acide azotique sur le sulfate de soude. Appelant B la soude, A l'acide sulfurique, A' l'acide azotique, X la fraction *d'équivalent* de sulfate de soude décomposé, l'effet thermique produit par le mélange des deux liquides peut se représenter par

$$[BA,A'] = x[(B,A') - (B,A)] + [xA,(1-x)BA] + [(1-x)A',xBA'] + [(1-x)A',xA)].$$

somme des quantités de chaleur dégagées ou absorbées par les travaux suivants :

(1) Annales de Poggendorff, tome CXXXVIII, p. 90, tome CXL, page 505 et Thermochemischen Untersuchungen, tome 1.

(2) Les acides et la base étant pris en quantité « équivalente ».

1° Formation de x équival. (1) d'azotate de soude et décomposition de x équival. de sulfate de soude (1er terme).

2° Action des x équival. d'acide sulfurique mis en liberté sur les (1 — x) équivalents de sulfate de soude non décomposés (2e terme).

3° Action des (1 — x) équival. d'acide azotique restés libres, sur les x équival. d'azotate formés (3e terme).

4° Action de ces (1 — x) équival. d'acide azotique sur les x équivalents d'acide sulfurique mis en liberté (4e terme).

Or, d'après des expériences préliminaires, les deux derniers termes sont négligeables : dans les conditions de dilution où l'on opère, l'acide azotique ne donne d'effets thermiques sensibles, ni avec le nitrate de soude, ni avec l'acide sulfurique. On a donc simplement en appelant Q la chaleur dégagée :

$$Q = x[(B,A') - (B,A)] + [xA,(1-x)BA]$$

Evaluons ces différentes quantités de chaleur.

81. — Les liqueurs titrées de Thomsen contiennent :

1 éq. de SO^4Na^2 pour 200 éq. d'eau.
2 » AzO^3H » 100-200 (2) éq. d'eau.

et toutes les opérations se font vers 17° ou 18°. Dans ces conditions, la réaction :

$$[SO^4Na^2 \text{ diss.} ; 2AzO^3H \text{ diss.}]$$

produit une absorption de chaleur égale à — 3c501 d'ou Q = 3c504.

D'autre part (B,A'), (B,A) sont les chaleurs de neutralisation de la soude, par chacun des deux acides, toujours dans les mêmes conditions de dilution et de température.

L'expérience donne 27c,234 et 31c,378, donc la différence = — 4c,144.

Reste à évaluer l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate dissous.

M. Thomsen la détermine pour divers proportions d'acide et de sel, et la représente par la formule empirique :

$$-3^c,300 + \frac{n}{n+0,8}$$

dans laquelle *n* représente le nombre d'éq. d'acide sulfurique qui réagis-

---

(1) J'ai maintenu dans ce calcul la désignation d'équivalents employés par Thomsen, elle est plus commode, puisque l'un des acides est monobasique et l'autre bibasique.

(2) M. Thomsen a trouvé qu'à partir de la dilution 1 éq. $AzO_3.H$ + 100 éq. H^2O les effets thermiques restent sensiblement constants. De là ce titre variable de la liqueur acide.

sent sur 1 éq. de sulfate de soude, si n reste compris entre 1/4 et 4.

Or l'équation ci-dessus peut s'écrire :

$$Q = x[(BA') - (BA)] + (1 - x)\left[BA, \frac{x}{1-x} A\right]$$

d'où en posant $\frac{x}{(1-x)} = n$, et introduisant les résultats numériques donnés par l'expérience, il vient :

$$3,504 = 4,144x + (1 - x)\left(\frac{\frac{x}{1-x}}{\frac{x}{1-x} + 0,8}\right) 3,300$$

puis en résolvant, l'équation

$$308,9x^2 + 739,3\,x + 359,4 = 0$$

Cette équation comporte deux racines réelles, dont l'une étant comprise entre zéro et 1 convient au cas particulier. En effet:

$$x' = 0,651,$$

ce qui veut dire que, lorsque 1 équival. d'acide azotique agit sur 1 équival. de sulfate de soude, il y a 0,651 équival. de sulfate de soude décomposé. En d'autres termes l'acide azotique s'empare de 0,651 équival. de soude, c'est-à-dire sensiblement des 2/3 de la base, laissant l'autre tiers à l'acide sulfurique. L'acide azotique a donc une « force » double de celle de l'acide sulfurique, son « avidité » est deux fois plus grande ; si on la prend égale à l'unité, on dira que l'avidité de l'acide sulfurique est égale à 1/2.

En général, soit x la fraction d'équivalent des sels décomposés, c'est-à-dire le coëfficient de partage, et n le coëfficient d'avidité de l'acide antagoniste, on aura, en appelant 1 l'avidité de l'acide primitivement combiné :

$$n = \frac{1 - x}{x}$$

82. — Le coëfficient d'avidité, d'après M. Thomsen, ne varie, ni avec la température, ni avec la concentration. Mais, si on remplace le sulfate de soude par les autres sulfates métalliques, sa valeur change. M. Thomsen a obtenu le tableau suivant, x étant la fraction d'équivalent décomposée :

Sulfates métalliques	x
SO^4Na^2	0,666
SO^4K^2	0,636
SO^4Am^2	0,640
SO^4Mg	0,590
SO^4Mn	0,586
SO^4Fe	0,573
SO^4Zn	0,577
SO^4Co	0,566
SO^4Ni	0,563
SO^4Cu	0,553

On trouve d'après ces différents chiffres, pour le coëfficient d'avidité $\left(n = \frac{1-x}{x}\right)$, 0,7 pour le sulfate de magnésie 0,8 pour le sulfate de cuivre, etc. ; en d'autres termes, l'avidité de l'acide sulfurique vis-à-vis de l'acide azotique croît depuis les métaux alcalins jusqu'aux métaux proprement dits.

83. — M. Thomsen a examiné aussi la réaction inverse ; c'est-à-dire l'effet produit par l'acide sulfurique sur le nitrate de soude. Cette réaction dégage de la chaleur et de plus elle est complémentaire de la première; c'est-à-dire que le coëfficient d'avidité de l'acide sulfurique est toujours égal à 1/2.

Puis il a calculé l'avidité des principaux acides minéraux et organiques en les comparant à l'acide azotique ou à l'acide chlorhydrique qui sont de la même force, ou bien à l'acide sulfurique dont l'avidité est 1/2 ; il a ainsi pu former, en opérant avec les sels de soude, le tableau suivant :

Acides.	Coefficients d'avidité.
Acide azotique — AzO^3H	1
» chlorhydrique — HCl	1
» bromhydrique — HBr	0,89
» iodhydrique — HI	0,79
» sulfurique — SO^4H^2	0,49
» sélénique — SeO^4H^2	0,45
» trichloracétique — $C^2HCl^3O^2$	0,36
» phosphorique — PhO^4H^3	0,25
» oxalique — $C^2H^2O^4$	0,24
» monochloracétique — $C^2H^3ClO^2$	0,09
» fluorhydrique — HFl	0,05
» tartrique — $C^4H^6O^6$	0,05
» citrique — $C^6H^8O^7$	0,05
» acétique — $C^2H^4O^2$	0,03
» borique — BoH^3O^3	0,01
» silicique — SiO^2,nH^2O	0,00
» cyanhydrique — HCy	0,00

On est surpris, à l'inspection de ce tableau, de voir que l'acide fluorhydrique n'a qu'une avidité très faible, alors que ses réactions sont si énergiques, et qu'en neutralisant les bases, il dégage plus de chaleur qu'au-

en un autre. Il n'y a donc aucune relation entre l'avidité et les coëfficients thermiques. M. Thomsen ne donne pas d'explication de ce fait.

84. — Telle est la théorie de l'avidité sur les doubles décompositions. On voit tout de suite que, dans la pratique, elle ne peut guère servir à calculer d'avance le partage d'une base entre deux acides *quelconques.*

En effet, rien ne nous autorise à prévoir, par exemple, ce qui doit arriver quand on traitera du borate de soude par de l'acide cyanhydrique. L'avidité de chacun des deux acides, borique et cyanhydrique vis-à-vis de l'acide azotique nous est bien donnée par le tableau ci-dessus, d'où il ressort que l'acide azotique doit décomposer complétement les borates et les cyanures. Mais l'avidité de l'acide cyanhydrique comparée à celle de l'acide borique vis-à-vis de la soude ou de tout autre oxyde reste inconnue. M. Berthelot a démontré par exemple que l'acide tartrique et l'acide oxalique se partagent à peu près également la soude en vertu des deux réactions :

$$2(C^2H^4O^2) + C^4H^4Na^2O^6 = 2(C^2H^3O^2Na) + C^4H^6O^6$$
$$C^4H^6O^6 + 2C^2H^3O^2Na = 2(C^2H^4O^2) + C^4H^4Na^2O^6$$

« L'avidité relative » de l'acide tartrique et de l'acide oxalique ne peut donc pas être représentée par la fraction $\frac{0,26}{0,05}$ dont les deux termes correspondent à l'avidité de chacun de ces deux acides vis-à-vis de l'acide nitrique pris comme unité.

RECHERCHES DE M. OSTWALD

85. — Les résultats numériques de M. Thomsen en ce qui concerne la « force » relative des acides azotique et sulfurique, ont été retrouvés à l'aide d'une méthode bien différente par M. Ostwald.

Quand on mêle deux liquides aqueux de densités différentes, la densité du mélange doit être représentée par la moyenne arithmétique des densités des deux liquides.

M. Ostwald (1) trouve que cette relation, en général, ne se vérifie pas. Il y a donc contraction ou dilatation, suivant que cette densité est plus grande ou plus petite que la densité théorique moyenne. Si donc on connaît les densités respectives de dissolutions équivalentes de soude, d'acide sulfurique, et d'acide azotique, celles de l'azotate ou du sulfate

(1) Ann. der Phys. und Chem. (1876). Ergänzung band VIII stück 1 ; — et Ibidem (1877) neue folge Band II.

résultant, on pourra déterminer la contraction ou la dilatation qui s'est produite lors de la neutralisation de la base par chaque acide. Si maintenant à 1/2 mol. de sulfate de soude, on ajoute 1 mol. d'acide azotique et qu'on détermine la dilatation produite, on pourra en déduire la fraction de molécule de sulfate de soude décomposée.

86. — A cet effet, M. Ostwald se sert du « picnomètre. » C'est un petit tube en U qui se termine par deux branches horizontales courtes ; l'une est effilée en pointe capilaire, l'autre est cylindrique et porte un point de repère. Pour chaque pesée on remplit exactement le picnomètre jusqu'au trait de jauge ; le volume de la liqueur est donc toujours le même, et les poids relatifs donnent immédiatement les densités. La pesée du tube se fait d'ailleurs sur une bonne balance d'analyse avec toutes les précautions d'usage.

La liqueur normale de soude contient 40 gr. de NaOH (1 mol.) pour 102,5 mol. d'eau ; les solutions sulfuriques et azotiques neutralisent cette liqueur à volumes égaux.

87. — Voici la marche de l'expérience et du calcul :

	Densités.
1° Solution de soude NaOH	1,04051
» acide 1/2 SO^4H^2	1,02970
On mélange les deux liquides.	
Double densité théorique	2,07021
» » trouvée	2,05918
Différence	0,01103
D'autre part :	
Solution NaOH	1,04051
» AzO^3H	1,03083
Double densité théorique du mélange	2,07134
» » trouvée »	2,05272
Différence	0,01868

La dilatation est donc plus grande qu'avec l'acide sulfurique. La différence 765 entre les deux nombres 1868 et 1103 est d'ailleurs assez grande pour constituer un élément d'observation.

2° D'autre part, il faut connaître la densité des mélanges d'acide sulfurique et de sulfate de soude. M. Ostwald l'a déterminée pour diverses proportions relatives de l'acide et du sel ; il y a toujours dilatation.

Appelant *n* le nombre de molécules d'acide sulfurique qui agissent sur 1 mol. de sel, cette dilatation peut être représentée par la formule empirique :

$$\frac{n}{n + 0,8} \times 0,00555$$

la constante 0,8 ayant été choisie à dessein la même que celle de M. Thomsen, pour rendre les deux méthodes plus comparables.

3° En mélangeant 1 mol. d'acide azotique et 1/2 mol. de sulfate de soude, on observe une dilatation de 0,00658.

4° Le mélange de liqueurs équivalentes d'acide azotique et de sulfate de soude, ne produit qu'une dilatation négligeable.

On a donc comme éléments de calcul :

	Dilatations.
$[1/2\ SO^4H^2,\ NaOH]$	0,01403
$[AzO^3H,\ NaOH$	0,01868
Différence.	0,00765
$[AzO^3H,\ 1/2SO^4Na^2]$	0,00658
$\left[\frac{SO^4Na^2}{2},\ \frac{nSO^4H^2}{2}\right]$	$0{,}00555 \times \frac{n}{n+0{,}8}$

88.— On peut à l'aide de ces données calculer le coëfficient de décomposition, lors de la réaction de 1 mol. d'AzO^3H sur 1/2 mol. de SO^4Na^2.

Désignons comme ci-dessus par les symboles :

$$(1/2SO^4Na^2,\ AzO^3H)\ (AzO^3H,\ NaOH)\ (1/2SO^4H^2,\ NaOH)$$

les dilatations observées lors de l'action réciproque des corps entre parenthèses, et appelons x la fraction de molécule d'azotate de soude formée ; on a, en admettant que l'effet total est égal à la somme des dilatations partielles :

$$(1/2SO^4Na^2,\ AzO^3H) = x\,[(NaOH,\ AzO^3H) - (NaOH,\ 1/2SO^4H^2)] + \left[\left(x\ \frac{SO^4H^2}{2}\right),\ (1-x)\left(\frac{SO^4Na^2}{2}\right)\right]$$

Remplaçant par les valeurs numériques, on trouve

$$0{,}00658 = 0{,}00765x + \left(\frac{x}{\frac{x}{1-x} + 0{,}8}\right) 0{,}00555$$

équation qui est satisfaite pour une valeur de x voisine de 2/3. Il se produit donc 2/3 de mol. d'azotate de soude. En d'autres termes, l'acide azotique s'empare des 2/3 de la soude, laissant l'autre tiers à l'acide sulfurique. C'est ce même nombre qu'avait trouvé M. Thomsen et il est assez remarquable que les deux méthodes concordent d'une manière aussi satisfaisante.

De même la réaction

$$[HCl\ ;\ 1/2SO^4Na^2]$$

s'effectue de telle manière que HCl s'empare aussi des 2/3 de la soude. Les deux acides monobasiques ont donc la même « avidité » ou la même « affinité relative. » En représentant par 1 l'affinité relative de l'acide azotique, celle de l'acide sulfurique sera 1/2.

89. — Ce coëfficient varie avec la nature de la base. Ainsi, il est de 0,57 pour la magnésie, et de 0,69 pour l'oxyde de cuivre. M. Thomsen avait trouvé 0,7 et 0,8, — on voit que les différences sont de même ordre, mais les valeurs ne sont pas les mêmes. Pour l'acide chlorhydrique opposé à l'acide azotique, ce coëfficient est compris entre 0,95 et 0,97. Pour les 6 bases examinées, il ne varie donc pas sensiblement.

En étudiant l'influence de la température, M. Ostwald a trouvé que l'avidité relative des acides azotique et sulfurique varie dans une certaine mesure.

Ainsi le coëfficient	est à	0°.	0.53
»	»	20°.	0,50
»	»	40°.	0,49
»	»	60°.	0,42

L'avidité relative des acides chlorhydrique et azotique reste au contraire la même.

RECHERCHES THERMIQUES DE M. BERTHELOT

90. — Les expériences précédentes, quelle que soit l'importance des résultats qu'elles ont fournis, n'embrassent qu'un nombre limité d'équilibres entre acides et bases. M. Berthelot a étendu ses recherches à un très grand nombre de corps, et a pu en tirer ainsi des conclusions générales. Il est arrivé à établir que l'on peut fixer la statique des dissolutions salines, si l'on envisage avec soin tous les composés qui peuvent se produire au cours de la réaction principale, ou en vertu d'actions secondaires. Ainsi, il faut tenir compte de la formation des sels acides ou basiques, des sels doubles, et des hydrates acides, basiques ou salins. Ces composés ne sont pas, en général, aussi stables que les sels neutres formés par l'union des acides forts avec les bases fortes (1); envisagés dans leurs dissolutions aqueuses, ils n'existent que dans l'état de disso-

(1) Voir plus loin, page 90.

ciation ou de décomposition partielle. Les uns se forment avec dégagement, les autres avec absorption de chaleur, et il convient de faire entrer en ligne de compte toutes ces chaleurs de formation.

Dans le mélange total, chaque composé subsiste dans la mesure de sa stabilité propre ; on se trouve donc en présence d'équilibres complexes qui varient avec les quantités, la température, la dilution, etc.

Si on connaissait exactement les fractions de dissociation de chacun de ces corps, on pourrait calculer la composition de la liqueur finale, et, par suite, la grandeur du coëfficient de décomposition. A défaut de ces indications, on peut calculer le sens, sinon la grandeur de la réaction (1).

Pour cela, d'après M. Berthelot, il convient d'envisager « tous les corps purs, et séparés de l'eau, mais pris dans l'état même de combinaison qu'ils affectent au sein du dissolvant ; qu'ils y soient anhydres, ou qu'ils forment des hydrates définis et stables, ou bien encore des hydrates dissociés. A défaut de cet état solide, qui n'est pas toujours connu ou thermiquement défini, on envisagera les acides dissous, mode de comparaison imparfait, mais qui suffit cependant toutes les fois que les écarts thermiques ne sont pas très petits. Le corps qui tend à se former d'une manière prépondérante est celui dont la formation à l'état solide dégage le plus de chaleur ; c'est lui qui règle le sens de la réaction, abstraction faite des actions physiques préalables et consécutives. »

Tels sont, d'après M. Berthelot, les principes qui règlent les équilibres dans les dissolutions. Nous allons en voir l'application à un certain nombre de cas particuliers.

94. — Déplacements limités qui ont pour pivot des sels acides. Partage de la potasse entre l'acide azotique et l'acide sulfurique. — Examinons d'abord les réactions entre les corps purs et séparés de l'eau.

On prépare l'acide azotique en chauffant un azotate alcalin avec de l'acide sulfurique :

$$SO^4H^2 + AzO^3K = SO^4KH + AzO^3H$$

Le résidu se compose de bisulfate. Pourquoi, dans cette expérience, ne se forme-t-il pas de sulfate neutre ? La théorie thermique nous montre que cela n'est pas possible. En effet, tandis que la réaction ci-dessus

(1) Mécanique chimique, tome II, page 607.

dégage $6^c,4$, celle qui donnerait naissance au sulfate neutre

$$SO^4H^2 + 2AzO^3K = SO^4K^2 + 2AzO^3H$$

absorberait de la chaleur, soit — $3^c,8$.

On doit donc obtenir exclusivement, et on n'obtient en effet que du sulfate acide. Cependant l'expérience apprend que si on élève suffisamment la température, l'acide sulfurique devient capable de chasser l'acide azotique de 2 mol. de nitrate.

C'est qu'il intervient ici un phénomène auxiliaire. En effet, le bisulfate de potasse se trouvant alors dissocié commence à perdre de l'acide sulfurique ; mais cet acide ne se dégage pas, il attaque aussitôt une certaine quantité d'azotate de potasse qui avait échappé jusqu'ici à la réaction. Dès lors, une nouvelle quantité de bisulfate se dissocie, et ce cycle de phénomènes se reproduisant incessamment, l'azotate finit par se décomposer entièrement et il ne reste plus que du sulfate neutre. Seulement l'acide azotique se scinde lui-même en gaz hypoazotique et oxygène. C'est pour cette raison que lors de la préparation il faut chauffer à une température inférieure à celle où se produit la dissociation du bisulfate, et dès lors une molécule d'acide sulfurique ne peut, dans la pratique, décomposer plus d'une molécule d'azotate alcalin.

92. — Réciproquement, l'acide azotique peut à son tour déplacer l'acide sulfurique ; c'est ce qui arrive quand on chauffe modérément un peu de sulfate neutre de potasse avec de l'acide nitrique concentré.

Mais quoi qu'on fasse, il reste du bisulfate sur lequel l'acide nitrique en excès n'a plus d'action. Cela s'explique, parce que la réaction, tous corps solides :

$$AzO^3H + SO^4K^2 = SO^4KH + AzO^3K$$

dégage 8^c.

tandis que la formation de 2 mol. de nitrate de potasse :

$$2AzO^3H + SO^4K^2 = SO^4H^2 + 2AzO^3K$$

ne produirait que $3^c,8$. En résumé donc, les deux acides antagonistes peuvent se chasser mutuellement de leurs sels alcalins, grâce à l'existence du bisulfate, et ce déplacement est complet. Il était nécessaire d'établir ces faits avant d'examiner les réactions entre corps dissous.

93. — L'analyse des conditions spéciales du partage, lorsqu'il s'accomplit en présence de l'eau, a été faite avec le plus grand soin par M. Berthelot (1).

---

(1) Ann. Ch. Phys., 4e série, tome 30, p. 519.

Quand on traite du nitrate de potasse par de l'acide sulfurique étendu, il se dégage de la chaleur : au contraire, l'acide nitrique agissant sur le sulfate de potasse produit du froid.

On trouve :

$$[SO^4H^2 \text{ diss. (4 litres)} ; 2AzO^3K \text{ diss. (4 litres)}] = + 0^c,38$$
$$[2AzO^3H \text{ diss. (4 litres)} ; SO^4K^2 \text{ diss. (4 litres)}] = - 3^c,56$$

M. Berthelot explique ces effets par la production du bisulfate. Pour cela il commence par établir que ce sel peut exister en dissolution aqueuse, mais à un état de dissociation variable.

94. — En effet ; 1º S'il ne se formait pas de bisulfate on ne s'expliquerait pas l'absorption de chaleur notable qu'on observe lorsqu'on mêle une solution d'acide sulfurique avec une solution de sulfate neutre.

2º Ce bisulfate dissous est à l'état de dissociation propre, car lorsqu'on étend d'eau sa dissolution il se *dégage* de la chaleur, sans qu'on puisse entièrement attribuer cet effet à la dilution plus grande de l'acide sulfurique, ou à celle du sulfate de potasse ; l'eau détruit donc l'état de combinaison que l'acide sulfurique tendait à établir.

3º La quantité de chaleur absorbée par le mélange de l'acide avec le sel neutre est d'autant plus grande qu'on opère en liqueur plus concentrée, ou bien qu'on ajoute une plus grande quantité d'acide sulfurique — elle croît aussi, si pour une même dose d'acide sulfurique, on ajoute des doses croissantes de sulfate neutre.

Ces faits établissent clairement que toute solution de sulfate de potasse additionnée d'acide sulfurique, contient du bisulfate.

95. — Partant de là, M. Berthelot reprend la réaction de l'acide nitrique sur le sulfate de potasse, fait varier les proportions et la concentration, et montre que tout se passe comme avec des dissolutions de bisulfate de potasse pur.

a) Voyons d'abord l'influence d'une plus grande dilution. Dans l'expérience primitive on avait — $3^c,56$ pour la chaleur absorbée ; on a maintenant :

[SO^4K^2 (1 mol. = 2 lit.)	;	$2AzO^3H$ (2 mol. = 2 lit.)]	absorbe	— $3^c,62$
[id. » = 4 »	;	id. » = 4 »]	»	— 3 ,56
[id. » = 8 »	;	id. » = 8 »]	»	— 3 ,20
[id. » = 20 »	;	id. » = 20 »]	»	— 3 .

L'absorption de chaleur décroît régulièrement au fur et à mesure qu'on dilue davantage, exactement comme lors de la réaction de l'acide sulfurique étendu sur le sulfate neutre.

b) Laissant constante la dose d'acide azotique, on ajoute des quantités croissantes de sel neutre :

[2AzO^{3}H (2 litres) ;		SO^4K^2 (2 litres)]	absorbe	— 3^c,62
[» »	; 1.67	SO^4K^2 »]	»	— 5 ,14
[» »	; 5	SO^4K^2 »]	»	— 7 ,10
[« »	; 10	SO^4K^2 »]	»	— 7 ,40

L'absorption *croît* et la progression est la même que lorsqu'on ajoute des excès croissants de sulfate neutre à de l'acide sulfurique.

c) Variation de la quantité d'acide azotique.

[SO^4K^2 (2 litres) ;	2	AzO^{3}H (2 litres)]	absorbe	— 3^c,62
[» »	; 3.34	AzO^{3}H »]	»	— 3 ,86
[» »	; 10	AzO^{3}H »]	»	— 4 ,2

L'absorption croît avec les excès.

96. — Tout s'explique donc par un équilibre variable qui a pour pivot la fraction de dissociation du bisulfate de potasse.

Cet équilibre est très complexe puisqu'il résulte du conflit de six corps différents : SO^4H^2,AzO^{3}H,SO^4K^2,AzO^{3}K,SO^4KH et H^2O ; il est homogène puisque qu'aucune fraction de sel ne se sépare à l'état solide. Les réactions dégagent toujours de la chaleur *si on les envisage dans l'état solide*. Si l'acide azotique produit du froid avec une solution étendue de sulfate de potasse, c'est parce que la chaleur dégagée par la production du bisulfate est annihilée par la dissolution subséquente du sel, ces deux phénomènes étant absolument indépendants et le premier seul devant, d'après M. Berthelot, régler le sens de la réaction.

97. — **Déplacements réciproques entre les acides fluorhydrique et chlorhydrique.** — Cette étude a été faite il y a peu d'années par MM. Berthelot et Guntz (1); elle a confirmé les résultats relatifs au bisulfate de potasse.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur du fluorure de potassium solide, le gaz est absorbé à froid, et on obtient du fluorhydrate de potassium :

$$(1) \quad 2(KFl) + HCl = KFl,HFl + KCl$$

Réciproquement l'acide fluorhydrique gazeux transforme à froid le chlorure de potassium en fluorhydrate :

$$(2) \quad KCl + 2HFl = KFl,HFl + HCl$$

(1) Comptes rendus (1884) page 395, 428, 468, 819 et Annales, même année.

Si on chauffe, le fluorhydrate se dissocie peu à peu, les réactions changent de nature.

D'une part, en effet, un courant suffisamment prolongé d'HCl change tout le fluorure en chlorure de potassium ; tandis qu'inversement un courant de HFl peut transformer en fluorure la totalité du chlorure.

Je vais montrer que ces phénomènes obéissent, d'une part aux lois de la dissociation, et de l'autre aux lois de la thermochimie.

98. — Considérons d'abord l'action du gaz chlorhydrique sur le fluorure de potassium.

Au commencement, le fluorure étant en excès, se trouve décomposé à froid en vertu d'une réaction exothermique.

En effet la réaction :

$$(1)\ HCl + 2KFl = KFl,HFl + KCl$$

dégage 31 calories. Mais elle s'arrête dès que la moitié du fluorure est décomposé et transformé en fluorhydrate. En effet le déplacement complet suivant l'équation.

$$2HCl \text{ gaz} + 2KFl = 2HFl \text{ gaz} + 2KCl$$

ne dégagerait que 22 calories, chiffre inférieur au précédent; et on s'explique ainsi la stabilité du fluorhydrate, même en présence d'un excès de gaz chlorydrique. Chauffons maintenant ; le fluorhydrate cessant d'être stable à partir d'une certaine température va se dissocier et par suite les produits de la réaction, c'est-à-dire $KFl,HFl + KCl$ tendent à devenir :

$$KFl + HFl + KCl$$

D'ailleurs le gaz fluorhydrique ainsi mis en liberté se dégage aussitôt ; en effet, il ne peut réagir sur le chlorure de potassium, puisque ce travail

$$2HFl, \text{ gaz} + 2KCl = 2HCl \text{ gaz} + 2KFl$$

absorberait — 22^{c}. De sorte qu'il ne reste plus que $KFl + KCl$.

Dès lors, le gaz chlorhydrique continuant à affluer, il se reforme une nouvelle quantité de fluorhydrate qui se décompose au fur et à mesure, et finalement il ne reste plus que du chlorure de potassium.

99. — Envisageons maintenant la réaction (2).

D'après ce qui a été dit plus haut, elle s'effectue directement et à froid, (avec dégagement de 10^{c}) ; les deux molécules d'HFl sont d'ailleurs nécessaires puisque la formation pure et simple du fluorure absorberait de la

chaleur, comme on vient de le voir. Dès lors tout le chlorure de potassium se change en fluorhydrate. Si maintenant on chauffe jusqu'à ce que ce fluorhydrate ait acquis une tension de dissociation suffisante, il perdra une molécule d'HFl et le résultat final de la réaction sera encore du fluorure de potassium.

100. — MM. Berthelot et Guntz ont aussi mesuré l'effet thermique produit par la réaction entre corps dissous. Le couple

[HFl diss. (1 mol. = 1 Kgr) ; KCl diss. (1 mol. = 2 lit)]

dégage + 0c,10
tandis que le mélange inverse

[HCl diss. ; KFl diss.]

absorbe — 2c,18.

Quand on ajoute de l'acide fluorhydrique à du fluorure de potassium dissous, il y a donc absorption de chaleur, de même que dans l'exemple précédent l'acide sulfurique produisait du froid lors de son mélange avec du sulfate de potasse, et cette absorption varie de grandeur avec la quantité d'acide, d'eau, de sel neutre, etc., suivant la même loi que l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate de potasse. Ici donc encore, c'est le sel acide, le fluorhydrate de potassium, qui joue le principal rôle, en déterminant un équilibre variable entre les deux acides antagonistes.

101. — **Équilibres chimiques qui ont pour pivot les hydrates acides et alcalins.** — Avant d'examiner les exemples de ce genre de réaction, il est nécessaire d'étudier la constitution des bases et des acides dissous. Tout porte à croire que les dissolutions des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique contiennent non pas les corps SO^4H^2, AzO^3H, HCl, etc., mais bien de véritables combinaisons de ces acides avec le dissolvant. De pareils hydrates ont pu être isolés. Ainsi MM. Pierre et Puchot ont obtenu un hydrate chlorhydrique $HCl.2H^2O$ en dirigeant un courant de gaz HCl dans une solution concentrée du même acide refroidie a — 25° ; c'est un corps cristallin ressemblant à du carbonate de soude. De plus on connaît l'hydrate SO^4H^2,H^2O sous forme de gros cristaux fusibles entre 7° et 8° (Marignac, Pierre et Puchot). L'acide azotique présente des phénomènes non moins connus. Distillé à plusieurs reprises, il finit par passer à une température constante de 123° et possède alors une densité de 1.42 ; sa composition serait alors $(AzO^3H + 1{,}5H^2O)$.

Cependant cette composition n'est pas absolument invariable ; elle dépend de la pression ; l'hydrate azotique pourrait varier entre les limites $(AzO^3H + 1{,}5\,H^2O)$ et $(AzO^3H + 2H^2O)$.

102. — Il existe en outre, très probablement plusieurs hydrates définis du même acide. En voici les raisons :

1° Quand on fait passer un courant d'acide carbonique à travers un HCl très concentré, de l'hydracide est entraîné et trouble le nitrate d'argent ; mais dès que l'acide atteint $HCl + 8$ à $9\ H^2O$ il ne passe plus d'HCl (Bineau, Roscoë et Dittmar), même l'acide $HCl + 6{,}5H^2O$ reste assez stable. Il en est de même pour $HBr + 4{,}2H^2O$; $HI + 4{,}7H^2O$.

2° Quand on laisse séjourner dans le vide un acide HCl dont la dilution est comprise entre $HCl,2H^2O$ et $HCl,6{,}5H^2O$, il se dégage HCl à froid ; ces dissolutions fument d'ailleurs à l'air. Si on opère au contraire avec un hydracide très étendu, c'est de l'eau seule qui se volatilise jusqu'à ce qu'on arrive à la composition ci-dessus. De tels faits se présentent pour HBr et HI.

M. Berthelot en conclut que les dissolutions très concentrées contiennent outre les hydrates, de l'acide anhydre non encore saturé d'eau.

3° On sait que HCl fumant précipite de leurs dissolutions les chlorures de baryum, de sodium, etc. Cela s'explique très bien si l'on suppose que l'HCl s'empare de l'eau qui tenait le sel dissous, pour passer à un état d'hydratation plus avancé.

4° La tension de vapeur de ces hydrates est toujours inférieure à la somme des tensions de l'eau et de l'acide anhydre.

103. — Voyons le résultat de l'étude thermique de ces hydrates.

Expériences de M. Berthelot. — Quand on étend d'eau de l'acide concentré, il se dégage de la chaleur, fait d'observation vulgaire. Mais ce dégagement décroît au fur et à mesure qu'on emploie un acide de plus en plus étendu. La quantité Q de chaleur peut être représentée par $\frac{11{,}62}{n}$ n étant le nombre de molécules d'eau (à partir d'une certaine valeur de n) jusqu'à 200 H^2O ; au-delà, il n'y a plus rien, et la courbe du phénomène est une hyperbole équilatère. *la chaleur dégagée par la dilution étant en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie à l'hydracide* (1). De pareils faits se remarquent pour HBr et HI.

Si la courbe était régulière, il n'y aurait pas grand chose à tirer de ces résultats. Mais un examen attentif a montré qu'elle présente des points saillants, et M. Berthelot attribue ce fait à la formation d'hydrates définis. Ainsi pour AzO^3H, on trouve un point saillant pour

(1) Ann. Ch. et Phys. (1879), 5e série, t. IV, p. 446.

$AzO^3H,2H^2O$, et un autre entre AzO^3H, 5 ou 6 H^2O, ces points ne peuvent être définis avec certitude, attendu que ces hydrates sont toujours légèrement dissociés. M. Guntz est arrivé à des résultats semblables pour HFl. Il a établi par la courbe de dissolution l'existence d'un hydrate $HFl + 2H^2O$.

104. — M. Thomsen arrive à des conclusions différentes en étudiant de son côté la dilution des acides. Le phénomène est bien représenté par une hyperbole, la quantité de chaleur décroissant au fur à mesure de la dilution de l'acide, comme le montrent les chiffres suivants :

1 molécule SO^4H^2 +	H^2O	dégage	$6^c,379$
»	$2H^2O$	»	9 ,41
»	$3H^2O$	»	11 ,13
»	$5H^2O$	»	13 ,10
»	$9H^2O$	»	14 ,95
»	$11H^2O$	»	16 .25
»	$1599H^2O$	»	17 ,85

seulement M. Thomsen trouve que la courbe est continue, et ne présente pas de points singuliers. Il ne se forme donc pas d'hydrates par la dilution de l'acide sulfurique.

En étudiant un certain nombre d'acides, M. Thomsen a pu former deux groupes, le premier comprend outre SO^4H^2 les acides nitrique phosphorique. formique, acétique : ces corps ne forment pas d'hydrates définis. Un second groupe contiendrait les hydracides dont la dilution présente les mêmes caractères ; mais en se fondant sur d'autres considérations, M. Thomsen admet qu'ils forment des monohydrates stables HCl, H^2O ; HI, H^2O. Quant à la chaleur dégagée lors de la dilution des acides du premier groupe, le savant danois l'attribue à des phénomènes d'ordre physique, des changements de volume moléculaire par exemple (1).

Les deux opinions, on le voit, se contredisent formellement. On va voir que l'hypothèse des hydrates définis va permettre de rendre compte d'un certain nombre de réactions inverses qui autrement resteraient sans explication plausible.

105. — Sulfures et acide chlorhydrique. — La pratique courante de l'analyse chimique repose sur un certain nombre de réactions limitées, qui constituent un des meilleurs exemples de ce genre de phénomènes. L'acide sulfhydrique précipite de leurs solutions les sels des métaux

(1) Thomsen, (loc. cit.) t. III, p. 8.

des dernières sections. Inversement, ces sulfures peuvent être redissous par un acide plus concentré, surtout à chaud, et l'hydrogène sulfuré se trouve régénéré.

Entre ces deux actions contraires, la théorie prévoit, et la pratique met en évidence un certain état d'équilibre, une certaine dilution de l'acide pour laquelle les deux réactions contraires sont contrebalancées. Fait qui peut étonner au premier abord, ces deux réactions inverses sont toutes deux exothermiques.

106. — Considérons d'abord la précipitation des métaux par l'H^2S. On a vu dans la première partie de ce travail qu'elle se produit avec dégagement de chaleur.

Reproduisons ces chiffres (1) :

[H^2S diss. ;	$PbCl^2$ diss.]	= 2(13, 3 — 7,7)	= 11,2
[» ;	$CuCl^2$ »]	= 2(15, 8 — 7,5)	= 14,6
[» ;	$HgCl^2$ »]	= 2(24,25 — 9,4)	= 29,8
[» ;	2AgCl ppt]	= 2(27, 6 — 20,7)	= 14,6

La formation des chlorures à l'état dissous dégage en effet moins de chaleur que celle des sulfures précipités. Mais ce mode de comparaison peut paraître incorrect, l'état dissous du sel haloïde n'étant pas exactement comparable à l'état solide du sulfure. On peut donc répéter les calculs en prenant les deux sels à l'état solide. On trouve :

$$H^2S \text{ diss.} + PbCl^2 \text{ solide} = 2HCl \text{ diss.} + PbS = 7,4$$
$$\text{»} + CuCl^2 \text{ »} = \text{» »} + CuS = 26$$
$$\text{»} + HgCl^2 \text{ »} = \text{» »} + HgS = 26,6$$

Ainsi l'hydrogène sulfuré précipite les dissolutions étendues avec dégagement de chaleur.

107. — Considérons maintenant la réaction inverse entre sulfures solides et acide chlorhydrique gazeux.

Ici encore, il se dégage de la chaleur ; on calcule en effet :

$$2HCl \text{ gaz} + PbS = PbCl^2 + H^2S \text{ gaz} = 22^c,6$$
$$\text{» »} + CuS = CuCl^2 + \text{» »} = 4\,.$$
$$\text{» »} + HgS = HgCl^2 + \text{» »} = 3,4$$
$$\text{» »} + Ag^2S = Ag^2Cl^2 + \text{» »} = 16,4$$

Donc, ces réactions sont possibles, et l'expérience apprend en effet qu'il en est ainsi.

---

(1) Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie, t. II, p. 552.

Mais ce n'est pas seulement l'hydracide gazeux qui est capable d'attaquer ces sulfures : ce qu'il importe de remarquer ici c'est que les dissolutions aqueuses concentrées du gaz produisent le même effet. Il est facile de s'expliquer ce résultats en admettant qu'un pareil acide concentré contient, à côté d'une certaine quantité d'hydrate, du gaz à l'état de liberté. C'est ce gaz non combiné qui attaquerait le sulfure. Si donc cette explication est exacte, il devra en être ainsi pour tout acide d'une concentration supérieure à $HCl + 6,5\,H^2O$, limite à laquelle la formation des hydrates chlorhydriques est complète. Au-delà, et pour une dilution plus grande, toute attaque cesserait. L'expérience confirme pleinement cette prévision. On a remarqué en effet, que :

1° Tout acide plus concentré que $HCl + 6,5\,H^2O$ attaque les sulfures mentionnés plus haut ;

2° Un acide plus dilué cesse d'agir à froid ; inversement toute solution métallique contenant une dose d'HCl inférieure à celle qui correspond à la concentration de $HCl + 6,5\ H^2O$ est précipitée par l'acide sulfhydrique ;

3° Un acide à 7 H^2O, incapable de dissoudre les sulfures à froid, pourra les attaquer à chaud ; car en chauffant, les hydrates chlorhydriques se dissocient en partie et reproduisent une nouvelle dose d'acide anhydre. Ainsi s'explique pourquoi l'action dissolvante des acides est bien plus énergique et plus rapide à chaud ; c'est là encore un fait dont l'application est de tous les instants.

108. — En pratique la limite ($HCl + 6,5\ H^2O$) n'est pas aussi invariable que le raisonnement qui précède semble le supposer, car il se forme presque toujours des composés secondaires, à l'état de dissociation propre, et dont l'intervention se fait sentir dans une mesure quelquefois appréciable.

Ainsi le chlorure mercurique additionné d'acide sulfhydrique n'est pas précipité immédiatement à l'état de sulfure, ce dernier se combinant aussitôt avec une portion du sel primitif ; le précipité d'abord blanc est surtout formé de chlorosulfure, et ce sel double n'est détruit que quand l'excès d'acide sulfhydrique est suffisant.

109. — L'influence des actions secondaires a été surtout mise en évidence par M. Berthelot, dans la réaction du *sulfure d'antimoine* sur l'*acide chlorhydrique* (1).

La réaction de HCl gazeux sur le sulfure d'antimoine cristallisé dégagerait 30c,6.

(1) Annales de ch. et hys. (1887) 6e série, t. X, p. 123.

On a en effet.

$[Sb^2,S^3]$ solide	$= 34^c$	$2[Sb,Cl^3]$ solide	$= 182,8$
$6[H,Cl]$ gazeux	$= 132$	$3[H^2,S]$ gazeux	$= 13,8$
Total . .	166	Total. . .	196,6

La différence 196,6 — 166 = 30^c,6.

D'autre part, l'hydrogène sulfuré précipite le chlorure d'antimoine dissous en vertu d'une réaction inverse.

$$2SbCl^3 \text{ solide} + 3H^2S \text{ diss.} = Sb^2S^3 + 6HCl \text{ diss,} + 60^c,2$$

Ainsi tandis que l'acide chlorhydrique concentré décompose le sulfure d'antimoine, ce dernier peut être régénéré au sein d'un liquide plus étendu, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré produit.

Ce renversement de la réaction se manifeste, comme l'on sait, dans la préparation même du chlorure d'antimoine. L'hydrogène sulfuré qui se dégage, entraînant quelque peu de $SbCl^3$ dans le flacon laveur, rencontre là une grande quantité d'eau en présence de laquelle il reprend sa prépondérance ; aussi voit-on bientôt apparaître dans le laveur, et jusque dans les tubes de dégagement, le précipité orangé caractéristique.

Mais, dira-t-on, on est parti pour les calculs du sulfure noir cristallisé, pour arriver au sulfure jaune (soufre doré,) état allotropique évidemment différent ; de sorte que « l'état final » n'est pas identique à « l'état initial ». Sans doute, mais M. Berthelot a pu démontrer que la transformation du sulfure noir en sulfure orangé, envisagée isolément, produirait un effet thermique sensiblement nul ; de sorte que dans les calculs, on peut faire figurer à volonté l'un ou l'autre de ces deux états.

110. — Cela établi, étant donné de l'acide chlorhydrique, quelle est la concentration limite pour laquelle l'attaque du sulfure par HCl cessera d'avoir lieu ? Celle évidemmment qui correspondra à la formation complète et intégrale des hydrates acides, c'est-à-dire $HCl + 6,5H^2O$. Or en pratique un acide plus étendu. contenant jusqu'à $9H^2O$ produit encore cette attaque. Cela s'explique, grâce à l'intervention d'un composé secondaire, un *chlorosulfure d'antimoine* qui prend naissance en présence d'un excès de sulfure :

$$2SbCl^3 + 5Sb^2S^3$$

et dont la chaleur de formation, 68^c, est assez considérable pour expliquer le recul de la limite.

Si au-dela de $9H^2O$ il n'y a plus d'attaque, c'est que la faible quantité de ce composé capable d'exister dans la liqueur sans se dissocier, est devenue trop petite pour influencer la réaction principale.

111. — D'autre part prenons avec M. Berthelot une dissolution chlorhydrique très acide de $SbCl^3$ et saturons la de gaz sulfhydrique : la liqueur reste limpide. Ajoutons maintenant progressivement de l'eau jusqu'au moment où le précipité de sulfure qui tend à se former devienne permanent ; théoriquement cela devra arriver quand la dilution de l'acide répondra à la formule $HA + 6{,}5H^2O$. En réalité la limite est plus élevée, on trouve $7{,}3H^2O$. Cette nouvelle perturbation est dûe à l'existence d'un *sulfhydrate de sulfure* (qui n'est autre chose que l'acide des sulfoantimoniates) et qui tend à se former chaque fois qu'une petite quantité de Sb^2S^3 se trouve en contact d'un excès de H^2S aqueux.

Et cette explication est exacte ; en effet, si dans l'expérience ci-dessus, au lieu de saturer complètement de H^2S la liqueur acide, on n'en ajoute qu'une faible dose, la limite de la précipitation du sulfure d'antimoine descend à $6{,}4H^2O$ ce qui est à peu près le chiffre théorique.

112. — Il est nécessaire de mentionner enfin un *chlorhydrate de chlorure d'antimoine*. Ce troisième sel double serait aussi à prendre en considération : si dans l'expérience qui précède au lieu de 0,383 $SbCl^3$, on en mettait une dose beaucoup plus petite, la limite serait quelque peu modifiée ; cependant cette dernière influence est faible.

En résumé, il y a équilibre possible entre certaines doses d'eau, d'acide chlorhydrique, de chlorure d'antimoine, de sulfure d'antimoine et d'acide sulfhydrique. Toute variation dans les quantités de ces corps, dans la température, rompt cet équilibre, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, mais toujours, la réaction est exothermique et le système qui prend naissance est celui qui dégage le plus de chaleur.

---

113. — Venons maintenant à la constitution des bases dissoutes et aux déplacements limités qui s'y rattachent. Les bases alcalines et alcalino-terreuses forment avec l'eau plusieurs combinaisons qui paraissent plus ou moins stables dans les dissolutions. On peut à l'appui de cette manière de voir reproduire les arguments qui ont été présenté plus haut pour les acides (1).

1° On connaît et on a isolé les hydrates $KHO,2H^2O$; $BaO^2H^2, 8H^2O$; $SrHO^2,8H^2O$.

2° L'étude thermique de la dilution des dissolutions alcalines et alcalino-terreuses conduit à admettre l'existence de plusieurs hydrates secondaires.

---

(1) Essai de mécanique chimiques, tome 2, p. 169.

3° Les solutions concentrées de potasse précipitent le chlorure de potassium de ses dissolutions ; cet l'effet ne se produit plus quand la liqueur est plus diluée que $KOH,6H^2O$, (limite a laquelle la formation des hydrates est complète).

4° La tension de vapeur d'une solution décroit, pour les corps solides, proportionnellement à la quantité de sel dissous. Or si on applique cette règle aux hydrates alcalins, on trouve que les corps dissous ont pour formule $KOH,2H^2O$; $NaOH, 1,5H^2O$.

5° L'abaissement du point de congélation conduit aux mêmes conclusions.

114. — Tout ce qui précède, va nous expliquer une particularité relative à la *préparation des alcalis caustiques.*

On prépare la potasse et la soude, en faisant bouillir leurs carbonates en dissolution étendue avec de la chaux.

$$(1)\ CaH^2O^2 + CO^3K^2 = CO^3Ca + 2KOH$$

Chacun sait que cette opération ne réussit que si l'on remplace au fur et à mesure l'eau qui s'évapore pendant l'ébullition. C'est que, lorsque la liqueur devient plus concentrée, une réaction inverse vient s'ajouter à la première, et arrête son fonctionnement.

$$(2)\ CO^3Ca + 2KOH = CaH^2O^2 + CO^3K^2$$

Et toutes deux sont exothermiques, si l'on fait entrer en ligne de compte les hydrates. En effet si à la réaction (1) on substitue la suivante :

$$CaH^2O^2 + CO^3K^2 + 4H^2O = CO^3Ca + 2(KOH,2H^2O)$$

hydrate secondaire de potasse.

On trouve pour $Q_1 + 9^c$ (1) les corps étant supposés solides.

Quant à la réaction (2) on ne peut évidemment y faire figurer que de la potasse KOH, et alors on trouve, tous corps solides : $Q = + 16^c$.

Tout dépend donc de la quantité d'eau. Dans des liqueurs concentrées ce serait la potasse anhydre qui entrerait en réaction, tandis qu'en liqueur étendue ce sont les hydrates qui entrent en conflit avec les autres corps en présence.

---

(1) M. Berthelot a en effet pu déterminer la chaleur de formation de ces hydrates secondaires : elle est assez élevée, on a en effet : [KOH solide + $2H^2O$ liquide] = KOH, $2H^2O$ solide + $12^c,5$.

115. — État des sels dissous ; conflit entre deux sels dans leur dissolution. — Les réactions limitées qui s'établissent lors du mélange de deux dissolutions salines ont été principalement étudiées au point de vue thermique par M. Berthelot.

Les expériences ont établi ce qui suit.

Quand on mélange deux sels, tout restant dissous, il peut arriver que la double décomposition soit complète ; mais dans la plupart des cas il n'y a qu'un échange partiel plus ou moins avancé. Ce partage se produit « de telle manière qu'en général, les acides forts s'emparent des bases fortes et les acides faibles des bases faibles », fait qui était déja admis par Thénard et Dumas.

Les expériences thermiques qui ont servi de base à ces conclusions sont particulièrement délicates. Dans la plupart des cas en effet, il ne se dégage que de faibles quantités de chaleur. Ainsi, lors du mélange réciproque des dissolutions demi-normales de deux sels de potasse ou de soude à acide fort, on observe rarement un effet thermique supérieur à $0^{c},2$, pour un équivalent de sel. Cela tient à ce que les chaleurs de neutralisation de la potasse et de la soude par les acides forts (HCl, HBr, SO^4H^2, AzO^3H) sont sensiblement égales. On comprend dès lors qu'un échange partiel ou total entre les acides et les bases ne se traduise par aucun phénomène thermique appréciable. Ce fait avait été découvert par Hess qui lui avait donné le nom de *thermoneutralité saline*. M. Berthelot a montré qu'il ne s'agissait pas ici d'un résultat rigoureux, mais d'une approximation.

116. — L'effet thermique produit par le mélange de deux sels quoique faible peut cependant être mesuré ; tantôt alors, on constate un dégagement de chaleur, tantôt une absorption. Cette inégalité est due à ce que les actions physiques provenant de la simple dilution des liquides exercent ici une influence marquée, de l'ordre de grandeur de la chaleur dégagée par la réaction elle même.

En d'autres termes, l'effet thermique observé est la somme de deux actions concomitantes. 1° La réaction chimique entre les deux corps dissous, qui absorbe ou qui dégage de la chaleur.

2° La dilution de chacun des deux sels par l'eau qui tient l'autre en dissolution. Or la dilution produit dans quelque cas des effets négligeables. (Acides forts et bases fortes). Mais plus généralement, elle donne lieu à des absorptions de chaleur sensibles, plus rarement à des dégagements (acétate de zinc).

Si dans l'action des bases et des acides sur les sels, on ne tient pas compte de la dilution, c'est que cette dilution produit des effets négligea-

blés vis-à-vis des quantités de chaleur absorbées ou dégagées par les réactions chimiques.

117. — Il importe maintenant d'examiner l'état réel des sels dissous.

Voici un sel hydraté, le sulfate de cuivre par exemple ; on le dissout dans l'eau, que devient-il ? Les molécules d'eau de cristallisation, restent-elles intimement unies à la molécule saline, ou bien cet hydrate est-il dissocié ? S'il y a dissociation, dans quelle mesure se fait-elle ?

Un tel problème ne peut se résoudre que par l'examen successif de tous les cas particuliers. Ce travail n'est pas encore fait, mais on possède déjà quelques données générales. On a lieu de croire que quelques sels très avides d'eau, le chlorure de calcium, par exemple, existent dans leur dissolution à l'état d'hydrates stables ($CaCl^2$, $6H^2O$ dans ce cas particulier), se comportant en cela comme les alcalis et les acides forts, corps également avides d'eau. Le fait du dégagement de chaleur, observé lors de la dissolution du chlorure anhydre, ne peut laisser de doute à cet égard. D'autre part les sels anhydres qui se dissolvent dans l'eau avec absorption de chaleur ne contracteraient pas de combinaison avec ce liquide.

M. Berthelot pense que les hydrates salins qui sont stables dans le vide, sont précisément ceux qui se dissolvent sans décomposition dans l'eau.

118. —D'ailleurs des faits positifs militent en faveur de l'existence d'hydrates salins dans les dissolutions. Si on chauffe une dissolution de chlorure de cobalt elle devient bleue. Or le chlorure anhydre $CoCl^2$ étant bleu, il est vraisemblable de supposer que les solutions contiennent à la température ordinaire un hydrate, qui à chaud se dissocie plus ou moins complètement. Les solutions concentrées de $CuCl^2$ sont vertes ; étendues d'eau elles deviennent bleues, ce qui ne peut être attribué qu'à la production d'un hydrate.

La tension de vapeur d'une solution saline décroît proportionnellement à la quantité de sel dissous. En particulier pour la solution $CaCl^2$, cela ne se vérifie que si on admet l'existence de l'hydrate $CaCl^2,6H^2O$.

Enfin les expériences de M. Raoult sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions salines conduisent à des résultats semblables.

L'existence d'hydrates salins dans les dissolutions est ainsi mise hors de doute.

Mais dès lors, dans la statique des dissolutions salines, il faudra faire intervenir les chaleurs de formation de ces hydrates, et pour ce, il faudra connaître à chaque instant et pour chaque degré de dilution, leur

état de dissociation. Ici encore, le sujet réclame tout un ensemble de nouvelles recherches. Dans l'état actuel de nos connaissances on ne peut guère tenir compte de la chaleur de formation de ces hydrates, que dans des cas restreints. Pour les autres sels on est obligé de les supposer anhydres.

119. — Il est nécessaire maintenant de définir ce qu'on entend par *acides forts* et *bases fortes*, *acides faibles* et *bases faibles* (1).

1° Les acides et les bases du premier groupe sont caractérisés d'abord par une plus grande chaleur de neutralisation ; tels sont parmi les acides HFl, HCl, HBr, HI, SO^4H^2, AzO^3H ; parmi les bases, les oxydes alcalins, alcalino-terreux et les hydrates d'ammonium quaternaires : $Az(CH^3)^4$, OH, etc.

2° Une fois le sel formé par neutralisation exacte de la base par l'acide, l'addition d'un excès de base ne produit plus d'effets thermiques appréciables.

3° Si l'acide est monobasique, un excès de cet acide ne produit non plus qu'un effet négligeable (2).

4° Un excès de sel neutre est sans influence.

5° L'influence de la dilution est un peu plus appréciable. Soit N la chaleur de neutralisation pour une dilution déterminée, N_1 celle pour une dilution plus grande, δ la chaleur dégagée quand on étend d'eau séparément la dissolution de l'acide, δ^1 celle de la base, Δ celle correspondante à la dilution du sel, on a :

$$N - N^1 = \Delta - (\delta + \delta^1)$$

Dans le cas des acides forts et bases fortes, l'expression $N - N_1$ est très petite ; en d'autres termes la chaleur de neutralisation varie peu. Au contraire quand le sel contient un acide faible ou une base faible Δ devient assez grande pour que $N - N_1$ varie beaucoup.

Dans ce dernier cas, la dilution du sel dégage ou absorbe de la chaleur, tandis qu'on n'observe rien de pareil pour l'acide et la base. M. Berthelot explique ce fait par une décomposition du sel par l'eau. Si par exemple il se dégage une faible quantité de chaleur par la neutralisation d'une base par un acide, on la qualifie de *faible ;* si de plus il y a de la chaleur absorbée quand on ajoute de l'eau au sel formé, on admet que le sel se dissocie, et si Δ devenait égal à N on pourrait dire que le sel est entièrement séparé en acide et en base dans sa dissolution étendue.

---

(1) Essai de mécanique chimique. tome II, page 196.

(2) Sauf pour l'acide fluorhydrique.

120. — Ainsi les borates, sulfites, cyanures, phénates sont partiellement dissociés par l'eau. De même, un équivalent de carbonate neutre d'ammonium, ne peut subsister en totalité à l'état dissous ; une certaine fraction se change en ammoniaque et bicarbonate d'ammoniaque. A chaque degré de dilution correspond un équilibre particulier entre l'eau, le sel neutre, l'ammoniaque et le sel acide.

Si à une molécule de carbonate neutre d'ammoniaque dissous, on ajoute un excès d'ammoniaque, il se dégage encore de la chaleur ; un excès de base « rend donc la combinaison de l'acide et de la base plus complète ; » un excès d'eau décompose une quantité équivalente de sel.

Ainsi les acides HCy, Bo^2O^3, C^6H^6O, (1) SO^2, sont des acides faibles ; AzH^3 est une base faible. Tous les oxydes métalliques proprement dits sont des bases faibles.

121. — Les sels ferriques ont été de la part de M. Berthelot le sujet d'études approfondies. Le sesquioxyde de fer a une tendance remarquable à se séparer de l'acide auquel il était d'abord combiné. Il reste cependant dissous à la faveur d'un certain état colloïdal ou de pseudo-solution, mais peu à peu son état moléculaire change et l'oxyde colloïdal passe graduellement à la variété insoluble : il se sépare dès lors de la dissolution. Ainsi l'acétate ferrique abandonné à lui-même se colore beaucoup à la longue et puis abandonne un dépôt ocreux : si on fait bouillir, l'état de pseudo-solution cesse aussitôt et l'oxyde se précipite. Une solution récente de ce sel dégage, quand on la précipite par une quantité équivalente de potasse, la quantité de chaleur théorique, c'est-à-dire la différence des chaleurs de neutralisation $8^c,80$.

$$
\begin{array}{lr}
[C^2H^4O^2 \text{ diss. ; } 1/6\ Fe^2H^6O^6 \text{ précipité}] = & 4^c,\ 5 \\
[C^2H^4O^2 \quad \text{» } \quad ;KOH \text{ diss.}] = & 13\ ,30 \\
\hline
 & 8\ ,80
\end{array}
$$

Si on répète cette expérience au bout de quelques mois, il se dégage non plus $8^c,80$, mais $12^c,80$ c'est à dire presque autant qu'avec de l'acide acétique libre ($13^c,30$). On est donc autorisé à dire que dans une solution d'acétate de fer, l'acide se sépare progressivement de la base sous la seule influence du temps.

Cela n'arrive pas avec les sels de fer à acide minéral, pour lesquels la dissociation atteint son maximum au moment même de la dissolution. On voit que ces résultats concordent avec ceux de M. Wiedemann.

122. — Il résulte des faits qui viennent d'être exposés, que les phénomènes qui se passent lors du mélange des deux sels sont complexes. Il est difficile de déterminer par les expériences thermiques, dans quelles

---

(1) Phénol.

proportions se fait le double échange. M. Berthelot admet « que les sels qui se forment d'une manière prépondérante sont ceux dont la formation à l'état solide dégage le plus de chaleur » (1), mais cela ne se vérifie pas toujours. Cependant il y a des cas où l'on peut être plus affirmatif.

123. — Prenons un exemple de ce genre : *Action du sulfate ferrique sur l'acétate de soude* (2). Quand on mélange des solutions de ces deux sels, la liqueur se colore en rouge ; il se forme donc une certaine quantité d'acétate de fer. Mais dans quelle proportion ? Voyons ce que les expériences thermiques nous apprennent à cet égard.

La réaction :

$$\left| \frac{(3SO^4)Fe^2}{6} \text{ diss. 2 litres} ; \; C^2H^3O^2Na \text{ diss. 2 litres} \right|$$

dégage $0^c,78$. D'autre part, on a pour les chaleurs de neutralisation :

4^c, 5	pour l'acide	acétique	vis-à-vis	de l'oxyde ferrique.
15 ,85	»	sulfurique	»	la soude
13 , 3	»	acétique	»	»
5 , 7	»	sulfurique	»	l'oxyde ferrique

si donc le double échange est complet et se fait suivant l'équation :

$$(3SO^4)Fe^2 + 6(C^2H^3O^2Na) = 6(C^2H^3O^2)Fe^2 + 3(SO^4Na^2)$$

on devra avoir :

$$Q = (4,5 + 15,85) - (13,3 + 5,7) = 1^c,35$$

Or, l'expérience ne donne que $0^c,78$.

D'autre part le couple inverse

$$\left| \frac{(C^2H^3O^2)^6Fe^2}{6} + \frac{SO^4Na^2}{2} \right|$$

absorbe $-0^c,48$, chaque sel étant dissous dans deux litres. Ce dernier effet est-il dû à une double décomposition inverse ? M. Berthelot ne le pense pas. Se fondant sur des expériences directes, il attribue cette absorption de chaleur à une séparation plus complète entre l'acide acétique et l'oxyde de fer, c'est-à-dire à un « accroissement de décomposition, » effectué sous l'influence du sel alcalin (3). L'acétate ferrique, qui

---

(1) Essai de mécanique chimique, t. II, p. 712.

(2) Ibidem, p. 727.

(3) On sait en effet que le sulfate de soude précipite de l'oxyde de fer d'une dissolution concentrée d'acétate ferrique.

ne se décompose que lentement, lorsqu'on l'abandonne à lui-même, serait dissocié presque instantanément en présence d'un sel alcalin, et particulièrement de l'acétate de soude. Or l'acétate de soude, produisant dans ces conditions une absorption de $0^c,50$, on peut supposer que l'absorption de $0^c,48$ constatée plus haut tient à un phénomène du même ordre, provoqué par la présence du sulfate de soude.

L'effet observé $0^c,78$ est donc la superposition de deux autres :

1° la double décomposition qui dégagerait $1^c,35$;

2° la décomposition de l'acétate ferrique formé qui en absorbe 0,50.

La somme $1^c,35 + (-0,50) = 0^c,85$.

On peut donc se figurer le mécanisme de la réaction de la manière suivante :

Le sulfate ferrique étant partiellement dissocié dans sa dissolution (1), l'acide sulfurique libre réagit sur l'acétate de soude en vertu de sa supériorité thermique. Dès lors, l'oxyde de fer mis en liberté se combine à l'acide acétique. L'équilibre primitif entre l'eau, l'acide sulfurique, l'oxyde de fer et le sulfate ferrique, étant ainsi détruit, une nouvelle dose de sulfate ferrique se décompose en acide et en base, en vertu des lois de la dissociation, et ces mêmes phénomènes se reproduisent jusqu'à ce que tout le sulfate de fer soit changé en sulfate de soude. Enfin, ce dernier intervient à son tour et provoque par sa présence une dissociation de l'acétate ferrique lui-même, de sorte que la liqueur finale contiendrait : du sulfate de soude, de l'acide acétique libre, et de l'oxyde de fer en pseudo-solution.

124. — Equilibres qui ont pour pivot la formation des sels doubles. — On n'a pas encore fait, au point de vue qui nous occupe, un grand nombre de recherches sur cette classe si importante des corps; cependant on peut citer celles de MM. Ditte et Berthelot.

M. Ditte (2) a étudié d'une manière particulière le sulfate double de potasse et de plomb $SO^4K^2 + SO^4Pb$ sel cristallisé qui résulte de l'action d'une solution concentrée et chaude de sulfate de potasse sur le sulfate de plomb. Traité par une grande quantité d'eau, il se décompose en abandonnant du sulfate de plomb insoluble. Il y a équilibre pour chaque degré de dilution, et pour chaque température entre une certaine quantité d'eau, de sel double, et de chacun des deux composants, équilibre hétérogène, par conséquent régi par le principe des surfaces de

---

(1) Puisqu'il contient un base faible.

(2) Annales, 5e série, t. XIV, p. 210 (1878).

séparation. Si la chaleur de formation de ce sel double était connue, elle expliquerait probablement certaines réactions, en apparence endothermiques, découvertes par M. Ditte. Quand on fait bouillir du sulfate de plomb avec des sels haloïdes tels que KCl, KBr, KCy, une partie du plomb entre en dissolution à l'état de sel haloïde d'une part, de sulfate double de l'autre.

Or les décompositions :

$$SO^4Pb + 2KCl = SO^4K^2 + PbCl^2, \text{ etc.}$$

envisagées seules absorberaient de la chaleur, elle ne devraient donc pas se produire. Il est donc permis de supposer en attendant de nouveaux résultats : que l'énergie nécessaire à l'accomplissement de la réaction est fournie par la formation du sel double, celui-ci se formant dans une proportion réglée par son degré de stabilité propre dans les conditions de l'expérience (1).

125. — M. Berthelot dans une série de mémoires plus récents (2) a étudié à fond des questions semblables, relatives aux sels d'argent et de mercure, et a montré toute l'importance des sels doubles dans la double décomposition faite avec des sels métalliques.

Sels d'argent. — L'oxyde d'argent montre à l'égard des hydracides une affinité qui va en croissant du chlore au brome et à l'iode, ainsi qu'on peut s'en convaincre en jetant les yeux sur les chiffres suivants relatifs à l'état dissous des hydracides.

Chaleur de neutralisation [AgOH précipité ; XH diss.] à 15°

	État initial.	État difinitif (3).
AgCl	20,9	20,9
AgBr	22.3	25,6
AgI	26,5	32,1

Cela posé, considérons les réactions :

(1) AgBr précipité + IK diss. = AgI précité + KBr diss.

(2) AgCl précipité + KBr diss. = AgBr précipité + KCl diss.

On a vu dans la première partie de ce travail qu'elles s'effectuaient toutes deux par simple contact à froid ; elles sont d'ailleurs exothermiques.

(1) Essai de Méc. Chimique tome II, p. 753.

(2) Annales 6e série tome 29 (1883).

(3) Ces changements correspondent à une condensation progressive des précipités

Il est nécessaire de les examiner de plus près.

La quantité de chaleur dégagée n'atteint son maximum qu'après un temps assez long, à cause des changements progressifs qu'éprouvent les précipités. M. Berthelot a trouvé :

[AgBr précipité + 4KI (1 mol. = 2 litres)] dégage à 10° en 5 minutes 6c
[AgCl » + 4KBr (» »)] » » en 4 à 10 » 4 ,4

Tout ce qui précède est conforme aux principes thermiques et ne présente aucune particularité.

126. — Mais voici que M. Potilitzine découvre que les déplacements inverses sont également possibles, quoique dans une très faible mesure. Ainsi en faisant digérer du bromure d'argent avec du chlorure de potassium, il se dissout un peut de bromure de potassium et il se fait du chlorure d'argent. De même au contact du bromure de potassium dissous, l'iodure d'argent se change dans une petite proportion en bromure.

Or ces déplacements se font avec dégagement de chaleur :

[AgI précipité ; 4KBr diss. (1 mol. = 2 litres)] à 10° en 10 minutes dégage + 0c,5.
[AgBr » ; 4KCl » (» »)] » 11 » » + 0 ,4.

On se trouve donc en présence de deux réactions inverses se faisant équilibre.

Suivant M. Berthelot, il faut attribuer ce renversement de la réaction normale à la production de certains sels doubles et en particulier les composés :

$2AgI,6KI,H^2O$	$2AgI,4KI,H^2O$.
$2AgBr,6KBr,H^2O$	$4AgI,4KI,H^2O$.

déjà signalés par M. Ditte, et étudiés à nouveau depuis. Ce sont des sels cristallisés parfaitement définis, que l'eau décompose en partie, et qui sont formés avec dégagement de chaleur, « à partir de l'état initial du sel d'argent correspondant. »

Ainsi : [6KI crist. ; H^2O liquide ; 2AgI initial] = 7c,4
[4KI » ; H^2O » ; 2AgI »] = 11 ,2
[4KI » ; H^2O » ; 4AgI »] = 21

Les bromures donneraient sans doute des valeurs analogues. La réaction du bromure d'argent précipité sur l'iodure de potassium est donc suivie de la formation d'un iodure double d'argent et de potassium, et d'un bromure double analogue, et c'est l'excès thermique correspondant à la formation de ces sels qui détermine la réaction.

Si cette réaction secondaire ne se produit pas sur plus de quelques centièmes de matière, c'est qu'elle ne peut donner naissance qu'à une dose de sel double, compatible avec son degré de stabilité propre, qui est très faible, au contact d'une liqueur aussi étendue.

127. — ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM SUR LE BROMURE MERCURIQUE (1). On a vu dans la première partie de ce travail que le cyanure de potassium fait la double décomposition avec le chlorure mercurique suivant la formule :

$$2KCy + HgCl^2 = HgCy^2 + 2KCl$$

se changeant tout entier en cynanure de mercure avec dégagement de $16^c,9$. Le bromure mercurique se comporte sensiblement de la même manière Ainsi on a :

$$2KCy + HgBr^2 = HgCy^2 + 2KBr$$

Cependant les choses sont loin de se passer aussi simplement. Partant du bromure cristallisé M. Berthelot trouve que la réaction ci-dessus :

[$HgBr^2$ solide ; 2KCy diss. (1 mol. = 2 litres)]

dégage à 10° $22^c,6$ chiffre un peu supérieur à celui qu'on calculerait en comparant les chaleurs de neutralisation.

En effet la chaleur de formation des quatre corps étant

$5^c,8$	pour le	cyanure de potassium	
27 ,8	»	bromure	»
30 ,6	»	cyanure de mercure	
30 ,8	»	bromure	»

On devrait avoir :

$$Q = [(30,6 + 27,8) - (30,8 + 5,8)] = 21^c,8 \text{ au lieu de } 22,6$$

D'autre part la réaction inverse :

[$HgCy^2$ diss. 4 litres ; 2KBr 2 litres] à 12°

au lieu de donner un effet thermique nul, dégage $0^c,82$.

On remarque aussitôt que l'excès de 22,6 sur 21,8 est précisément égal à ce nombre $0^c,8$. Tout s'explique si l'on observe qu'il existe un sel double de la formule :

$$4HgCy^2 + 2KBr + 3H^2O$$

(1) Annales Ch. Phys. *ib.*

dont la chaleur de formation prise depuis les composants à leur état actuel, n'est pas moindre que $9^c,4$.

Lors donc qu'on mélange du cyanure de mercure et du bromure de potassium, ce sel double prend naissance au sein même de la liqueur, ce qui donne lieu au dégagement supplémentaire de $0^c,82$ observé plus haut.

De plus, on peut supposer que, si la double décomposition :

$$HgBr^2 + 2KCy = HgCy^2 + 2KBr$$

dégage $22^c,6$ au lieu de 21,8 c'est précisément à cause de la formation du sel double en question. De sorte que dans la liqueur finale, il y a équilibre entre l'eau, le cyanure de mercure, le bromure de potassium et le composé double. Ajoutons que le nouveau sel est parfaitement défini, qu'il cristallise en aiguilles, et ressemble au bromure mercurique.

128. — Or un pareil sel double partiellement dissocié au sein de sa dissolution doit acquérir plus de stabilité en présence d'un excès de l'un des composants (1). Si donc l'explication ci-dessus est exacte, il devra se produire de nouvelles quantités de chaleur, quand on ajoutera un excès de l'un ou de l'autre corps.

C'est en effet ce qui arrive. Ainsi :

[$HgCy^2$ (diss. 8 litres) ;	$2KBr$ diss. 4 litres]	dégage	$+ 0^c,82$
[$2HgCy^2$ (»	; $2KBr$ »]	»	$+ 0,96$
[$4HgCy^2$ (»	; $2KBr$ »]	»	$+ 1,18$

Un excès de bromure de potassium produit le même effet.

[$HgCy^2$ (diss. 8 litres) ;	$4KBr$ (diss. 4 litres)]	dégage	$1^c,34$
[$HgCy^2$ (»	; $8KBr$ »)]	»	$1,94$

les quantités de chaleur croissent avec les excès. Mais ce n'est pas tout ; deux autres sels doubles peuvent jouer un rôle dans la réaction ci-dessus, ce sont : le cyanure double de mercure et potassium $HgCy^2, 2KCy$, et le bromocyanure de mercure $HgCy^2$, $Hg Br^2$ (2).

Fait digne de remarque, tandis que la formation du premier de ces composés dégage

$$[HgCy^2 \text{ solide}, 2KCy \text{ solide}] + 17^c,6$$

celle du second dégage une quantité de chaleur négligeable $0^c,1$; aussi

---

(1) Lois générales des équilibres hétérogènes.

(2) Du moins on connait le chlorocyanure correspondant $HgCy^2$, $HgCl^2$ qui s'obtient lors de la préparation du chlorure de cyanogène dissous.

son intervention ne se fait-elle pas sentir, du moins tout s'explique comme en son absence.

Enfin l'existence du cyanure mercurico-potassique dans la dissolution est mise hors de doute à l'inspection des chiffres suivants relatifs à un excès de cyanure de potassium.

[$HgBr^2$ cristall. ;	2KCy 4 litres]	à 10°	dégage	$22^c,6$
[» » ;	4KCy »]	»	»	34 ,6
[» » ;	8KCy »]	»	»	38

En résumé donc il y a toujours double décomposition entre le bromure mercurique et le cyanure de potassium, mais ce déplacement n'est pas simple, il est accompagné de la formation de l'un ou de l'autre des sels doubles qui viennent d'être mentionnés, et dans une proportion qui varie avec la quantité des corps en présence.

RECHERCHES SUR L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES.

129. — Rüdorff, puis Blagden et plus récemment M. de Coppet avaient déjà observé que lorsqu'on soumet à un refroidissement progressif une solution saline étendue, le mélange se congèle à une température inférieure au point de solidification de l'eau. De plus ils trouvèrent que l'abaissement du point de congélation était proportionnel au poids du sel dissous.

M. Raoult (1), en repreuant cette étude a confirmé les résultats de ses devanciers, les a étendus à d'autres dissolvants, et à des corps quelconques, minéraux ou organiques. Il a découvert à la fois une nouvelle méthode pour la détermination des poids moléculaires, et un procédé élégant pour la recherche de la distribution des acides et des bases dans les dissolutions salines.

130. — Si on représente par A le *coëfficient d'abaissement* d'une substance, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation produit par 1 gramme de substance dissous dans 100 grammes de dissolvant ; M le

(1) Annales Ch. et Phys. 6ᵉ série. tome II (1884), page 66 et suivantes.



poids moléculaire du composé (formule atomique) ; T *l'abaissement moléculaire* de congélation ; c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation correspondant au cas où 1 mol. de la substance serait dissoute dans 100 grammes de dissolvant, on a :

$$MA = T.$$

Soient P le poids du dissolvant, P' le poids du corps. K l'abaissement du point de congélation donné par l'expérience, le coëfficient d'abaissement est donné par l'expression.

$$A = K \frac{P}{P' \times 100} \text{ d'où } T = MK \frac{P}{P' \times 100}$$

On voit d'après cela, que si T est une quantité constante, au moins dans une certaine mesure, on pourra tirer de ces équations le poids moléculaire P d'un corps quelconque, pourvu qu'il soit soluble dans un véhicule facile à congéler, tel que l'eau, l'acide acétique, la benzine, le bromure d'éthylène... etc.

Tel est le principe de la méthode qui sert à déterminer les poids moléculaires.

131. — En ce qui concerne la statique des dissolutions salines, le seul dissolvant employé par M. Raoult a été l'eau, aucun liquide autre ne permettant de faire des recherches d'ensemble sur un nombre suffisant de corps.

Avant d'entrer dans le détail de ces expériences, disons quelques mots des appareils et du mode opératoire. Le liquide à congéler est placé dans une éprouvette entourée d'un mélange réfrigérant. Il doit être assez étendu pour qu'il ne renferme pas plus de 2 à 3 0/0 de substance ; on agite constamment au moyen d'un agitateur spécial, et on observe la marche descendante d'un thermomètre très sensible plongé dans le liquide. On laisse ainsi la température s'abaisser de quelques dixièmes de degré au-dessous du point de congélation (1). Par suite d'un phénomène de surfusion, la solidification du liquide n'est pas encore commencée. On projette alors dans le liquide une parcelle de glace. Aussitôt de petites lamelles de glace se forment dans toute la masse, le thermomètre remonte et reste stationnaire pendant plus de deux minutes. C'est ce point fixe qu'on prend comme température de congélation. On s'arrange de manière que l'abaissement A soit tout au plus de 1° à 2°. Si les solutions étaient trop étendues, tout le liquide se prendrait en masse ; trop concentrées, le corps solide cristalliserait avec l'eau, et l'expérience serait perdue.

(1) Déterminé approximativement par une expérience préalable.

132. — M. Raoult a ainsi déterminé « l'abaissement moléculaire » d'un très grand nombre de substances : acides, bases et sels.

Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Pour les composés qui ne se dissocient pas dans l'eau, il y a un maximum d'abaissement moléculaire voisin de 47.

2° Un coup-d'œil d'ensemble sur les résultats numériques montre que les abaissements moléculaires se groupent autour de deux nombres, 37 et 18,5, dont l'un est le double de l'autre, fait qui se reproduit pour les autres dissolvants, acide acétique, benzine, etc.

M. Raoult appelle « normal » l'abaissement voisin de 37, et « anormal » celui de 18,5. Ainsi, l'anhydride phosphorique en se dissolvant dans l'eau, produit de l'acide métaphosphorique qui présente un abaissement de 21,7. Si on fait bouillir et qu'on ramène au volume primitif, on trouve 44,2 ; c'est qu'il y a eu transformation en acide orthophosphorique dont l'abaissement moléculaire est deux fois plus élevé.

133. — Mais il y a plus. Si l'on dresse un tableau des principaux acides, on constate qu'ils peuvent se diviser en deux groupes. Les premiers donnent un abaissement moléculaire voisin de 40 ; les autres un abaissement deux fois plus petit, c'est-à-dire peu éloigné de 20.

Groupe normal.	Formule.	Poids moléculaires.	Abaissement du point de congél. par gr. d'acide dans 100 gr. d'eau.	Abaissement moléculaire
Acide chlorhydrique . . .	HCl	36,5	1,006	36,7
« bromhydrique . . .	HBr	81	0,464	37,6
» iodhydrique	HI	128	0,292	37,5
» fluosilicique	$H^2,SiFl^6$	144	0,317	45,6
» azotique	H,AzO^3	63	0,568	35,8
» chlorique	H,ClO^3	84,5	0,431	36,4
» perchlorique . . .	H,ClO^4	100	0,387	38,7
» sulfurique.	H^2,SO^4	98	0,389	38,2
» sélenieux	H^2,SeO^3	129	0,291	37,6
» sélenique	H^2,SeO^4	145	0,268	38,9
» orthophosphorique .	H^3,PhO^4	98	0,438	42,9
» métaphosphorique .	H^2,Ph^2O^6	160	0,264	42,2
Groupe anormal.				
Acide sulfureux	H^2,SO^3	82	0,232	19,1
» sulfhydrique. . . .	H^2,S	34	0,560	19,2
» hypochloreux . . .	H,ClO	52,5	0,304	16
« iodique	H,IO^3	176	0,136	24
» azoteux	H,AzO^2	47	0,404	19
» phosphoreux. . . .	H^2,PhO^3H	82	0,291	23,9
» arsénieux	H^2,AsO^3H	126	0,143	18,1
« arsénique	H^3,AsO^4	142	0,160	22,8
» borique	H^3,BoO^3	62	0,330	20,5
« cyanhydrique . . .	H,AzC	27	0,718	19,4
» formique	H,CHO^2	46	0,419	19,3
» acétique.	$H,C^2H^3O^2$	60	0,317	19
» butyrique	$H,C^4H^7O^2$	88	0,212	18,7
» oxalique.	H^2,C^2O^4	90	0,257	23,2
» tartrique	$H^2,C^4H^4O^6$	150	0,130	19,5
» citrique	$H^3,C^6H^5O^7$	192	0,100	19,3

On voit immédiatement que les acides du premier groupe, en général, sont des acides réputés forts, ceux du second groupe étant relativement faibles.

La thermochimie nous a déjà montré qu'il y avait véritablement une distinction à établir entre ces deux classes d'acides.

Partant de là, M. Raoult s'est proposé d'étudier par la méthode « cryoscopique » l'action des acides sur les sels. Pour cela, il suffit d'admettre que dans une solution mixte de deux ou plusieurs corps, l'abaissement total est égal à la somme des abaissements partiels. Les résultats trouvés ont été, de tous points, conformes à ceux qu'on pouvait attendre. Les acides forts qui possèdent l'abaissement moléculaire normal chassent à peu près complètement de leurs sels alcalins les acides faibles à abaissement anormal. La marche des expériences, et les calculs étant toujours les mêmes, je me contenterai ici d'un petit nombre d'exemples.

134. — Partage d'une base entre deux acides. — 1er *exemple :* On fait réagir de *l'acide iodique* sur de *l'azotate de soude*, suivant l'équation :

$$IO^3H + AzO^3Na = IO^3Na + AzO^3H$$

et on demande quelle est la fraction d'équivalent x d'acide iodique restée libre après la réaction. On peut d'abord représenter l'état final de la solution par l'expression :

$$x(AzO^3Na + IO^3H) + (1 - x)(AzO^3H + IO^3Na)$$

Pour résoudre le problème ainsi posé, M. Raoult prépare des liqueurs titrées renfermant 1 mol. de chacun des quatre corps et en détermine le point de congélation.

Voici les résultats :

				Abaissement.
(1)	1 mol. AzO^3Na ou	85 gr.	dans 8 lit. H^2O	0,415
(2)	» IO^3H	» 176	»	0,314
(3)	» IO^3Na	» 198	»	0,396
(4)	» AzO^3H	» 63	.	0,400

Puis il mélange la liqueur 1 avec la liqueur 2 ; la réaction s'établit, le point de congélation de cette liqueur est 0,368. Mais cet abaissement n'est pas immédiatement comparable avec les précédents, puisqu'il correspond à une dilution deux fois plus grande ; il faut donc, pour l'amener à sa véritable grandeur, le multiplier par 2.

Ecrivons maintenant que l'effet total est égal à la somme des abaissements partiels, il viendra :

$$x(0,415 + 0,314) + (1 - x)(0,400 + 0,396) = 0,368 \times 2$$

d'où l'on tire $x = 0,895$

Les 895 millièmes de l'acide iodique restent donc en liberté ou, en d'autres termes, l'acide azotique maintient son action sur les 895 millièmes de la soude, les deux acides se faisant équilibre, mais étant de force inégale.

135. — 2[e] *Exemple.* — On fait réagir de l'*acide iodique* sur du *sulfate de soude*, et en supposant que la réaction s'effectue suivant l'équation :

$$IO^3H + SO^4Na^2 = SO^4NaH + IO^3Na$$

on demande quelle est la fraction x de molécule d'acide iodique restée libre après la réaction. On a comme tout à l'heure

	Composition des liqueurs.	Abaissement.
(1)	1 mol. de SO^4Na^2 ou 142 grammes dans 4 litres d'eau	0,882
(2)	» SO^4NaH » 120 » » »	0,820
(3)	» IO^3H » 176 » » »	0,626
(4)	» IO^3Na » 196 » » .	0,810

On mélange les solutions (1) et (3) et on prend l'abaissement du mélange ainsi obtenu : il est de 0,772. Or, cette solution occupe un volume de 8 litres ; il faut encore multiplier par 2. Par conséquent si on appelle q cet abaissement, il devient $q = 2 \times 0,772$; on a ainsi tous les éléments du calcul.

En effet, la constitution de la dissolution, après la double décomposition peut être représentée par :

$$x(IO^3H + SO^4Na^2) + (1 - x)(SO^4NaH + IO^3Na)$$

On a donc : $x(0,626 + 0,882) + (1 - x)(0,820 + 0,810) = 0,772 \times 2$

d'où : $x = 0,704$

136. — Mais ici, s'élève une objection. Le calcul est fondé entièrement sur la supposition d'après laquelle tout le sulfate neutre de soude se changerait en bisulfate.

Il est en effet peu probable que l'acide iodique mette en liberté de l'acide sulfurique, suivant l'équation :

$$SO^4Na^2 + 2IO^3H = SO^4H^2 + 2IO^3Na$$

En laissant même de côté cette hypothèse, elle reparait sous une autre forme avec le bisulfate de soude lui-même. En effet, ce sel étant dissocié par l'eau, sa dissolution contiendra toujours de l'acide sulfurique libre. Dès lors la fraction de dissociation dans la liqueur finale diffère certainement de ce qu'elle était dans la liqueur primitive, et le calcul ci-dessus ne peut être considéré que comme une approximation.

137. — M. Raoult a étendu ses recherches à un assez grand nombre de doubles décompositions. Voici les résultats :

Réactions.	Dilution.	Coëfficient de double échange.
Acide chlorhydrique (1 mol.) et acétate de soude (1 mol).	1 mol. = 2 lit.	0,95
Acide chlorhydrique (1 mol.) et cyanure de potassium (1 mol)	» »	1,00
Acide azotique (2 mol). et tartrate de soude (1 mol) . .	» 6 »	1,00
Acide sulfurique (1 mol.) » » » . . .	» »	1,00
» » et chlorure cuivreux » . . .	» »	0,80
Acide chlorhydrique (2 mol.) et sulfite de soude (1 mol)	» 2 »	0,958
Acide phosphoreux (1 mol.) et chlorure de potassium (1mol.).	» 1 »	0,250
Acide arsénieux (1 mol.) et sulfate de soude (1 mol.). .	» 2 »	0,000
Acide chlorhydrique (1 mol.) ; arséniate de potasse (1 mol.)	» »	0,973

Ainsi on voit que les acides forts faisant partie du premier groupe, c'est-à-dire ayant l'abaissement moléculaire normal, chassent les acides de la deuxième catégorie, tantôt complétement, tantôt dans une large proportion. L'acide arsénique qui, à cause de sa ressemblance avec l'acide phorphorique, semble être un acide énergique, ne fait pas exception ; il est entièrement déplacé par l'acide chlorhydrique. L'acide arsénieux, d'autre part, est incapable d'enlever au sulfate de soude la plus petite quantité de base : cela confirme la notion d'acide faible qui était attribuée depuis longtemps à ce composé (1). Les acides sulfureux, phosphoreux, acétique, cyanhydrique ont une énergie très faible relativement aux acides sulfurique, chlorhydrique, azotique.

Ces expériences sont en accord aussi satisfaisant que possible avec les résultats des expériences thermiques. Celles-ci en effet on montré que ces acides faibles sont précisément ceux qui, en se combinant avec la soude dégagent moins de chaleur que les acides plus énergiques qui les chassent de leurs sels alcalins.

138. — Partage d'un acide entre deux bases. — M. Raoult s'est aussi proposé d'étudier l'action des bases sur les sels. Pour cela, il fallait d'abord déterminer l'abaissement moléculaire des différentes bases. On voit tout de suite que la méthode est d'un usage assez restreint puis qu'elle ne sera applicable qu'aux bases solubles dans l'eau, comme les oxydes alcalins et alcalino-terreux, et les ammoniaques composées. Il est difficile d'obtenir dans ces expériences des résultats aussi précis qu'avec les acides.

En effet, quand on soumet au refroidissement ces dissolutions alca-

(1) On se rappelle que l'acide arsénieux a si peu d'affinité pour la potasse qu'on peut obtenir de beaux cristaux de ce corps par évaporation lente de la solution alcaline.

lines, elles absorbent de l'acide carbonique, ce qui précipite une partie de la base quand le carbonate est insoluble, et dans tous les cas, fausse les résultats. M. Raoult pense que, malgré cette cause d'erreur, les chiffres qui suivent sont exacts à 1/20 près. Voici les abaissements trouvés :

Bases Premier groupe.	Formules.	Poids moléculaires.	Abaiss. de congél. du à un gram. de base dans 100 gram. d'eau.	Abaissement moléculaire.
Hydrate de baryum	BaH^2O^2	171	0,290	49,7
» de strontium . . .	SrH^2O^2	121,5	0,396	48,2
» de calcium	$CaHO$	74	0,648	48,0
» de lithium	LiH^2O^2	24	0,558	37,4
» de sodium	$NaOH$	40	0,905	36,2
» de potassium . . .	KOH	56	0,630	35,3
» de thallium. . . .	$TlOH$	221	0,150	33,1
» de cœsium.	$CsOH$	149,6	0,237	35,5
» de rubidium . . ,	$RbOH$	102,4	0,260	36,9
» de tétramtéhylammonium . . .	$AzC^4H^{13}O$	91	0,404	36,8
» de triméthyléthylammonium. . .	$AzC^5H^{15}O$	105	0,353	37,1
DEUXIÈME GROUPE				
Ammoniaque.	$Az.H^3$	17	1,117	19,0
Méthylamine	$Az.CH^3$	31	0,638	19,8
Triméthylamine	$Az.C^3H^9$	59	0,342	20,2
Éthylamine.	$Az.C^2H^7$	45	0,411	18,5
Propylamine	$Az.C^3H^9$	59	0,312	18,4
Aniline.	$Az.C^6H^7$	93	0,164	15,3
Nicotine	$Az^2.C^{10}H^{14}$	162	0,124	20,2

D'après cela les bases se rangent comme les acides en deux catégories. Dans le premier groupe on trouve des oxydes dont l'abaissement varie entre 33 et 39, et dont la moyenne est 37 ; le second groupe se compose de bases dont l'abaissement, moitié du précédent, varie entre 16 et 20 avec 19 pour moyenne. Il est digne de remarque que ces nombres moyens sont très rapprochés de ceux que M. Raoult a trouvés pour les acides.

139. — La méthode expérimentale employée pour étudier le partage d'un acide entre deux bases, est la même que pour les acides.

Action de l'ammoniaque sur les sels de baryte. — On traite du chlorure de baryum dissous (1 mol.) par de l'ammoniaque (2 mol.), Soit x la fraction d'ammoniaque restée libre après la double décomposition ; l'état final peut être représenté par

$$x(BaCl^2 + 2(AzH^4,HO) + (1 - x)(BaH^2O^2 + 2AzH^4Cl)$$

pour déterminer x on a les données suivantes :

	Réactions.	Dilution.	Abaissement.
1.	1 mol. $BaCl^2$	2 litres	2°,42
2.	2 » AzH^3	»	1°,97
3.	2 » AzH^4Cl	»	3°,40
4.	1/5 » BaH^2O^2	»	0°,52

Le peu de solubilité de la baryte hydratée n'ayant permis que de dissoudre 1/5 de molécule de cette base, le chiffre 0,52 doit être multiplié par 5 ; on aura donc pour 1 mol. de baryte un abaissement de : 0,52 × 5 = 2,60. La solution (1) est additionnée de son volume de la solution (2) ; le mélange présente un abaissement de 2°,20. Cet abaissement correspondant à 4 litres, on le ramène à sa véritable valeur en le multipliant par 2. On a donc l'équation :

$$x(2{,}42 + 1{,}97) + (1 - x)(2{,}60 + 3{,}40) = 2 \times 2{,}20$$

$$\text{d'où } x = 0{,}99$$

D'où il suit que l'ammoniaque n'attaque pour ainsi dire pas le chlorure de baryum en solution. On peut en conclure qu'elle serait chassée entièrement de ses sels par l'hydrate de baryte.

140. — M. Raoult a trouvé de même que la soude déplace complètement l'ammoniaque et la triméthylamine. L'oxyde de rubidium se comporte comme la soude. peut être est-il un peu plus faible (coëfficient 0,91 au lieu de 1,00 avec AzH^4Cl).

Enfin l'hydrate de triméthyléthylammonium décompose complètement l'iodure d'ammonium (coëfficient 0,94).

Ce qui se dégage donc nettement des expériences qui précèdent c'est que les bases du premier groupe possédant l'abaissement normal, chassent entièrement de leurs sels les oxydes du second groupe dont l'abaissement moléculaire est anormal. Ces résultats s'accordent pleinement avec tout ce qu'on savait déjà sur les oxydes dont il s'agit. Les récentes expériences de M. Menschutkin (voir plus haut) et les déterminations des chaleurs de neutralisation par M. Berthelot et Thomsen sont absolument d'accord sur ce point. Toutes les bases organiques, à l'exception des hydrates d'ammonium quaternaires sont des bases faibles. Les oxydes alcalins et alcalino-terreux sont des bases fortes et d'égale énergie en dissolutions aqueuses (1).

---

(1) Voici le tableau donné par M. Thomsen pour ces chaleurs de neutralisation

Chaleur de neutralisation (4 litres à la température de 18°).

(HCl 2 mol.)

Lithine	$2LiOH$	27c,70
Soude	$2NaOH$	27 ,49
Potasse	$2KOH$	27 ,50
Oxyde de thallium	$2TlOH$	27 ,52
Baryte	BaO^2H^2	27 ,78
Strontiane	SrO^2H^2	27 ,63
Chaux	CaO^2H^2	27 ,90
Magnésie	MgO^2H^2	27 ,69
Hydrate de tetra-méthylammonium	$2Az(CH^3)^4OH$	27 ,49
Hydrate de triéthylsulfine	$2S(C^2H^5)^3OH$	27 ,44
Hydrate de platoso-diammonium	$Pt(AzH^3)^4O^2H^2$	27 ,30

On voit combien ces bases ont de ressemblances au point de vue thermique, malgré la différence de leur composition.

Ainsi la thermochimie et la méthode cryoscopique se prêtent un mutuel appui, et conduisent toutes deux à une définition plus exacte que par le passé de la fonction acide et de la fonction basique.

Coup d'œil rétrospectif

J'ai essayé de montrer, dans les pages qui précèdent, sous quel point de vue nouveau il fallait envisager les phénomènes souvent complexes auxquels on donne le nom de « doubles décompositions. »

Jusque vers la moitié de ce siècle, la théorie de Berthollet règne en maîtresse dans la science et rend bien compte des faits observés. On en connaît l'esprit : « Il y a double décomposition complète chaque fois que, de l'échange entre les éléments, il peut résulter un corps volatil ou insoluble. » Mais bientôt de nouvelles découvertes viennent montrer l'insuffisance de cette explication. Souvent il y a double échange, alors même que rien ne se précipite, ce dont on est averti par un changement de coloration. Ou bien la potasse qui devrait déplacer telle base métallique, par exemple, l'oxyde de mercure, est au contraire chassée par elle de ses combinaisons.

Il était réservé à la thermochimie de jeter quelque lumière sur ce sujet. Du jour où l'on est en possession de données expérimentales suffisantes, on voit s'élever une théorie nouvelle, si bien résumée par son auteur dans le principe du travail maximum : « Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur. »

Dès lors, il suffit de connaître la chaleur de formation d'un système de deux ou plusieurs corps, et l'on pourra prévoir si ce système sera stable ou s'il devra se changer en un autre, grâce à son excès d'énergie potentielle. Mais ce principe, simple en apparence, est d'une application souvent délicate par suite de la nécessité où l'on se trouve de définir avec soin l'état physique des corps antagonistes.

Une foule de réactions ne s'effectuent jamais sur la totalité des corps présents ; quoi qu'on fasse, une fraction de la masse primitive échappe à l'action chimique. De là cette notion nouvelle de « l'Équilibre », équilibre simple ou complexe, dont les lois se confondent presque avec celles de la dissociation. Et les réactions de ce genre deviennent de plus en plus

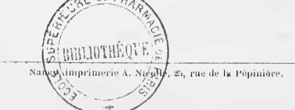
nombreuses, au fur et à mesure qu'une analyse plus minutieuse fait ressortir des actions secondaires qui avaient échappé à des expériences moins précises.

Les réactions chimiques ne sont pas toutes instantanées ; les atomes ou leurs groupements éprouvent souvent quelque difficulté à sortir de de leur sphère d'attraction primitive. Il importe donc d'étudier la vitesse de ces actions et de comparer à ce point de vue les divers corps chimiques.

Toute science a besoin de moyens d'investigation spéciaux. Telle est la « Chimie physique » s'il est permis d'appeler ainsi cette partie de la chimie qui, faisant abstraction de la nature particulière des corps et de leur place dans la série, essaie de pénétrer les relations de cause à effet, et la nature intime de la transformation chimique. Les méthodes de recherche sont nombreuses, et je me suis efforcé de montrer que toutes ne permettaient pas dans une égale mesure d'atteindre le but cherché. On s'expliquera ainsi le développement exceptionnel que j'ai donné aux expériences thermiques.

Je ne me dissimule pas, d'ailleurs, les nombreuses imperfections de ce travail, convaincu que je suis de n'avoir pu effleurer qu'une faible partie du sujet, dans le court espace de temps dont j'ai pu disposer.

TABLE DES MATIÈRES



Nancy, imprimerie A. Nicolle, 25, rue de la Pépinière.